

UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**ESTUDO DO POTENCIAL DE UM NOVO  
PROCESSO PARA MAPEAMENTO DA  
CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZAS DOPANTES  
EM FOLHAS DE SILÍCIO**

**Catarina Alexandra Simões Vivaldo**

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Engenharia Física

2009

UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**ESTUDO DO POTENCIAL DE UM NOVO  
PROCESSO PARA MAPEAMENTO DA  
CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZAS DOPANTES  
EM FOLHAS DE SILÍCIO**

**Dissertação de Mestrado orientada pelo Professor Doutor  
Jorge Maia Alves e Professor Doutor Miguel Brito**

**Catarina Alexandra Simões Vivaldo**

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Engenharia Física

2009

## Agradecimentos

Pelo estímulo intelectual no trabalho e nos momentos lúdicos;

Pela amizade pessoal;

Pela boa disposição;

Pela honestidade e sinceridade;

E pelo rigor e apoio

António Vallêra

Jorge Maia Alves

João Serra

Miguel Brito

Cláudia Pinto

José Silva

Ivo Costa

Isabel Ferreiro

Ana Amaral

Sr. Carvalho

Sr. Machado

Residentes do 4º piso do C8

Aos meus pais, à minha irmã, ao meu cunhado e aos meus sobrinhos, João Diogo e Margarida,  
por todo suporte, apoio e animo cedido a cada dia.

Ao meu namorado, Luís Seabra, por estar comigo em todas as situações.

Aos meus amigos, André Saraiva, Bruno Ribeiro, David Pera e João Galhardas um muito  
obrigado por me aturarem nas minhas crises emocionais.

Professora, Margarida Godinho, por toda a orientação e bons conselhos ao longo destes anos  
todos de Faculdade.

E a todos os que me acompanharam nesta jornada, um muito obrigado.

## RESUMO

---

Este estudo tem por objectivo o desenvolvimento de um novo e inovador método de medição da concentração de impurezas dopantes em folhas de silício, através da medição directa da derivada do potencial químico em ordem à temperatura,  $\frac{d\mu}{dT}$ . Para isso foram definidos três pontos-chave no desenvolvimento deste método. O primeiro ponto corresponde ao desenvolvimento de um novo dispositivo de medida e validação dos resultados obtidos utilizando amostras metálicas. O segundo ponto é a calibração do sistema utilizando amostras de silício com diferentes concentrações de impurezas e o terceiro ponto é o estudo da sensibilidade do sistema para a medição da concentração de impurezas.

**Palavras-chave:** caracterização, dopagem, semiconductor, silício,

## ÍNDICE

---

|  |    |
|--|----|
| Resumo.....  | 4  |
| Índice de Figuras.....   | 6  |
| Índice de Tabelas .....  | 7  |
| Introdução .....   | 8  |
| Capítulo 1 .....   | 10 |
| Propriedades de transporte e origem dos efeitos termoelétricos nos materiais ..... | 10 |
| Condutividade e Poder Termoelétrico de um Metal.....                               | 16 |
| Condutividade e Poder Termoelétrico de um Semicondutor .....                       | 19 |
| Coeficiente de Seebeck .....   | 22 |
| Capítulo 2 .....   | 25 |
| Método de medida do Poder Termoelétrico .....                                      | 25 |
| Dispositivo Experimental.....  | 27 |
| Validação dos resultados obtidos com o dispositivo experimental.....               | 34 |
| Capítulo 3 .....   | 39 |
| Aplicação do método a amostras de Silício .....                                    | 39 |
| Teste do sistema experimental em amostras de silício.....                          | 40 |
| Estudo de diferentes grãos .....   | 43 |
| Fronteira de Grão.....   | 47 |
| Limpeza com Ácido Fluorídrico (HF) – estudo da presença de Óxidos de Silício.....  | 49 |
| Efeito da força aplicada.....  | 50 |
| Efeito da Espessura.....   | 52 |
| concentração de portadores a partir de medidas de poder termoelétrico.....         | 54 |
| Conclusão .....  | 58 |
| Bibliografia.....  | 60 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

|   |    |
|---|----|
| Figura 1-1- Efeito de Seebeck. Ao colocar-se as duas junções a temperaturas diferentes, os materiais ficam submetidos a um gradiente térmico que está na origem do aparecimento de um gradiente de potencial eléctrico nos materiais..... | 14 |
| Figura 1-2 - Desvio da superfície de Fermi com a aplicação de um campo eléctrico....  | 16 |
| Figura 1-3 - Hiato de energia.....  | 20 |
| Figura 1-4- Efeito de Peltier. A passagem de corrente induz uma transferência de calor de uma junção para a outra. $Q = \Pi AB.I$ .....   | 21 |
| Figura 1-5- Coeficiente de Seebeck em função da temperatura.....  | 23 |
| Figura 1-6- Gráfico do coeficiente de Seebeck em ordem à concentração de portadores   | 24 |
| Figura 2-1 – Imagem de três perspectivas do dispositivo que mede a resistividade superficial pelo método dos quatro pontos.....   | 26 |
| Figura 2-2 – Dispositivo desenvolvido para a medição do coeficiente termoeléctrico em amostras de silício multicristalino. ....   | 28 |
| Figura 2-3 – Gráfico característico retirado do software PICO Record. ....  | 30 |
| Figura 2-4 – Resultados experimentais obtidos com uma amostra de ferro comercial. .   | 33 |
| Figura 2-5 – Resultados obtidos com uma amostra de níquel.....  | 36 |
| Figura 3-1 – Representação gráfica da diferença de potencial entre as duas pontas de cobre em função da sua diferença de temperatura, medido em 3 pontos diferentes de amostra uma amostra de silício tipo p.....                         | 41 |
| Figura 3-2 – Amostras de SILSO1 e SILSO2, grão e fronteira.....   | 43 |
| Figura 3-3- Poder de termoeléctrico medido numa amostra de silício multicristalino após passagem por POLISH e HF. ....  | 49 |
| Figura 3-4 – Valores do coeficiente termoeléctrico em ordem à espessura que era diminuindo com medida que a amostra de silício era passada pelo POLISH.....   | 52 |
| Figura 3-5 – Variação do coeficiente termoeléctrico em função da concentração de portadores para as amostras f e g. ....  | 55 |
| Figura 3-6 – Relação entre os valores teóricos e os valores experimentais .....   | 56 |

## ÍNDICE DE TABELAS

---

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2-1 - Tabela de valores tratados no Microsoft® Excel.....  | 31 |
| Tabela 2-2 – Valores do poder termoeléctrico do Ferro e do Níquel (Edited by D.M. Rowe, Ph.D., D.SC, CRC Handbook of Thermoelectrics, Cap. 32, 1995, ISBN 0-8493-0146-7.).....  | 35 |
| Tabela 2-3 – Comparação entre os valores do poder termoeléctrico do ferro e do níquel obtidos efectuando seis medidas no mesmo ponto da amostra, seis medidas em diferentes pontos da amostra e os valores tabelados (Edited by D.M. Rowe, Ph.D., D.SC, CRC Handbook of Thermoelectrics, Cap. 32, 1995, ISBN 0-8493-0146-7.)..... | 38 |
| Tabela 3-1– Valores do poder termoeléctrico medido numa amostra de silício tipo p, em 3 pontos diferentes da amostra .....  | 42 |
| Tabela 3-2 – Valores da espessura, concentração de portadores e os respectivos erros para os diferentes grãos e as diferentes amostras de SILSO.....  | 44 |
| Tabela 3-3 – Médias, maior desvio em relação à média e desvio em percentagem das medições do coeficiente termoeléctrico efectuadas para as amostras de SILSO nos diferentes grãos.....  | 45 |
| Tabela 3-4 – Valores do coeficiente termoeléctrico das medições efectuadas para a amostra as diferentes amostras nas fronteiras entre os grãos.....   | 47 |
| Tabela 3-5 – Coeficiente termoeléctrico medido para diferentes valores de pressão exercida na alavanca .....  | 51 |
| Tabela 3-6 – Valores da espessura e correspondentes valores de coeficiente termoeléctrico medido.....   | 53 |
| Tabela 3-7 – Valores da espessura e concentração de portadores obtidos pela medição da resistividade superficial e do coeficiente termoeléctrico de cada um dos pontos de uma amostra tipo f. ....  | 54 |
| Tabela 3-8 – Valores da espessura e concentração de portadores obtidos pela medição da resistividade superficial e do coeficiente termoeléctrico de cada um dos pontos de uma amostra tipo g.....   | 55 |

## INTRODUÇÃO

---

Thomas Johann Seebeck, em 1821, descobriu que a agulha da bússola era desviada quando colocada nas proximidades de um circuito fechado formado por dois condutores metálicos diferentes cruzados e mantidos a diferentes temperaturas. Ele também observou que a magnitude do desvio era proporcional à diferença de temperatura e dependia do tipo de material condutor, e não da distribuição de temperatura ao longo dos condutores. Foi durante a década de 1920, com o desenvolvimento de semicondutores sintéticos, com coeficientes Seebeck superiores a  $100 \mu\text{V/K}$ , que aumentou o interesse nas capacidades termoelétricas dos semicondutores. Nessa altura, não era evidente que os semicondutores eram materiais com propriedades termoelétricas relevantes, devido ao baixo rácio obtido entre a condutividade eléctrica e a condutividade térmica, quando comparada aos metais.

Ao longo dos anos muitos outros estudos foram realizados com a utilização do coeficiente de Seebeck para caracterização de semicondutores, essencialmente no desenvolvimento de sensores e actuadores. Em 1955, Geballe and Hull, publicaram um artigo[1] no qual referiam que para semicondutores com uma concentração de portadores da ordem dos  $10^{16}$  átomos/ $\text{cm}^3$ , obtiam um coeficiente de Seebeck da ordem dos  $1\text{mV/K}$ , mais tarde, em 1985, Van Herwaarden[2] afirmou que para semicondutores com uma concentração de material dopante da ordem dos  $10^{16}$  átomos/ $\text{cm}^3$ , o valor do coeficiente seria de  $0,5\text{mV/K}$ .



O coeficiente Seebeck é definida como a tensão em circuito aberto produzidas entre dois pontos de um condutor, uma diferença de temperatura uniforme de 1K existe entre esses pontos.

Este relatório encontra-se organizado em quatro capítulos, o primeiro dos quais onde se faz uma introdução teórica aos aspectos relevantes, necessários ao desenvolvimento do trabalho de que se apresenta aqui no relatório. Neste capítulo apresenta-se a origem dos efeitos termoeléctricos nos materiais, introduzindo-se o formalismo de Boltzmann a partir do qual se pode obter uma representação microscópica destes efeitos. Apresenta-se e define-se também, o coeficiente de Seebeck como uma medida comparativa da concentração de portadores existentes em silício.

O segundo capítulo encontra-se dividido em dois subcapítulos. No primeiro subcapítulo encontram-se apresentadas as técnicas e equipamento usado nas medidas do poder termoeléctrico e resistividade, bem como a estrutura e esquema do dispositivo experimental desenvolvido, no âmbito desta tese de mestrado, para realização de medições. No segundo subcapítulo apresentam-se os resultados de medidas realizadas em metais, para calibração do novo dispositivo.

O terceiro capítulo encontra-se dividido em quatro subcapítulos. No primeiro subcapítulo, referente à aplicação do método a amostras de silício, são apresentados os valores da concentração de portadores medidos nos diferentes testes efectuados em amostras de silício, tais como, o estudo efectuado em diferentes grãos e na fronteira de grão. No segundo subcapítulo é descrito o estudo da sensibilidade do método à presença de óxido de silício e apresentados os valores do Coeficiente de Seebeck, para uma amostra, em comparação com os anteriormente referidos no subcapítulo anterior. No terceiro e quarto subcapítulos são analisados os valores e retiradas conclusões acerca do efeito da espessura e força exercida sobre a amostra nas medições efectuadas com o novo dispositivo experimental.

No quarto capítulo é apresentada a fiabilidade do novo dispositivo de medida, apresentando a medição de poder termoeléctrico, como um possível método de medição da concentração de portadores. São ainda apresentados e discutidos os resultados obtidos em amostras de silício com diferentes espessuras, em que as medições foram realizadas.

## CAPÍTULO 1

---

### Introdução

O tratamento das propriedades de transporte em materiais, nos quais os electrões são responsáveis pela condução térmica e eléctrica, podendo-se considerar deslocalizados e sem interacção significativa entre si, é feito usando, geralmente, o formalismo de Boltzmann.

### PROPRIEDADES DE TRANSPORTE E ORIGEM DOS EFEITOS TERMOELÉCTRICOS NOS MATERIAIS

---

No formalismo de Boltzmann, os portadores são tomados como independentes e considera-se que as interacções que se dão entre si e com os iões da rede ou impurezas, envolvem a passagem instantânea de um estado para outro. Estas interacções são designadas por ‘colisões’ e a passagem de um estado para outro depende da probabilidade de colisão e da probabilidade de ocupação do estado inicial e final. O sistema de transportadores e o seu comportamento é descrito de forma estatística,

considerando-se que a cada partícula está associada uma energia e um momento que determinam o estado que a mesma ocupa. Usando uma função de distribuição,  $f$ , que determina a probabilidade de ocupação de cada estado na vizinhança de um ponto –  $r$  – que se quer considerar. Existem alguns mecanismos capazes de alterar esta função de distribuição. Os três essenciais são:

- i) A aplicação de um campo de forças externo, que resulta numa taxa de variação do estado  $\vec{k}$  ocupado por uma dada partícula de:

$$(1) \quad \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{\vec{F}}{\hbar}$$

Onde  $\vec{F}$  corresponde à força que actua sobre a partícula com origem no campo externo aplicado. Do ponto de vista da taxa de variação da probabilidade de ocupação de um dado estado  $\vec{k}$ , obtém-se:

$$(2) \quad \frac{\partial f^{(k)}}{\partial t} = \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \frac{\partial f^{(k)}}{\partial \vec{k}} = -\frac{\vec{F}}{\hbar} \frac{\partial f^{(k)}}{\partial \vec{k}}$$

- ii) A migração por difusão dos transportadores. Se existirem diferenças nas funções de distribuição em regiões adjacentes, isto é, no caso de se estabelecer um gradiente no material, relativo ao número de partículas, existirá um fluxo global de partículas no sentido oposto àquele em que se estabelece o gradiente, que depende da velocidade das partículas, nos estados ocupados, e do gradiente local. Obtém-se assim:

$$(3) \quad \frac{\partial f^{(k)}}{\partial t} = -\vec{v}_k \frac{\partial f^{(k)}}{\partial \vec{r}}$$

- iii) Colisões entre transportadores e/ou com iões da rede ou impurezas, que resultam numa alteração dos estados ocupados pelos transportadores intervenientes, pelo facto de poderem trocar energia e momento nessas colisões. Para calcular este termo é necessário conhecer a probabilidade de transição de cada estado  $\vec{k}'$  para um dado estado  $\vec{k}$ , a probabilidade de ocupação do estado  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$ . E integrar ao longo de todos os estados  $\vec{k}'$ . Este termo escreve-se habitualmente na forma:

$$(4) \quad \frac{\partial f^{(k)}}{\partial t} = \int (f^{k'} (1 - f^k) - f^k (1 - f^{k'})) T_k^{k'} d\vec{k}'$$

Onde o termo  $f^{k'}(1-f^k)T_k^{k'}$ , representa a probabilidade de que uma partícula passe do estado  $\bar{k}'$  para o estado  $\bar{k}$  e, analogamente, o termo  $f^k(1-f^{k'})T_k^{k'}$ , representa a probabilidade de ocorra uma transição do estado  $\bar{k}$  para o estado  $\bar{k}'$ <sup>1</sup>.

Globalmente, obtém-se uma taxa de variação da função de distribuição que resulta da soma destas três contribuições:

$$(5) \quad \frac{\partial f^{(k)}}{\partial t} = -\bar{v}_k \frac{\partial f^{(k)}}{\partial \bar{r}} - \frac{\bar{F}}{\hbar} \frac{\partial f^{(k)}}{\partial \bar{k}} - \left( \frac{\partial f^{(k)}}{\partial t} \right)_{colisões}$$

Atingindo-se um estado estacionário, esta taxa de variação anula-se e obtém-se:

$$(6) \quad \left( \frac{\partial f^{(k)}}{\partial t} \right)_{colisões} = \bar{v}_k \frac{\partial f^{(k)}}{\partial \bar{r}} + \frac{\bar{F}}{\hbar} \frac{\partial f^{(k)}}{\partial \bar{k}}$$

que é a equação de transporte de Boltzmann.

Para resolver esta equação podem introduzir-se algumas simplificações. A função de distribuição a usar para electrões, quando o sistema se encontra em equilíbrio, é a distribuição de Fermi-Dirac e pretende-se, usando a equação de transporte de Boltzmann, determinar a função de distribuição a usar no caso de introduzirmos uma perturbação no sistema que pode ser a aplicação de um campo eléctrico ou magnético, ou aplicação de um gradiente térmico ao material. A primeira simplificação que se pode fazer é considerar que as perturbações que introduzimos se devem traduzir num pequeno desvio da função de distribuição relativamente à função de distribuição em equilíbrio; e ainda que as colisões sofridas pelos transportadores tendem a fazer com que o sistema retome o estado de equilíbrio. Esta simplificação justifica-se fisicamente pelo facto de, na ausência de colisões que contribuam para que o sistema retome o estado de equilíbrio, se terem propriedades de transporte fisicamente inaceitáveis como, por exemplo, uma condutividade eléctrica infinita. Deste modo, uma das aproximações possíveis consiste em considerar que o sistema recupera o estado de equilíbrio

---

<sup>1</sup> Pelo princípio da reversibilidade microscópica a probabilidade de transição do estado  $\bar{k}$  para o estado  $\bar{k}'$  é igual à probabilidade de transição do estado  $\bar{k}'$  para o estado  $\bar{k}$ .

exponencialmente, com uma constante de tempo característica,  $\tau$ , que pode ser interpretada fisicamente como um tempo médio entre colisões ou o tempo médio durante o qual as partículas permanecem em cada estado  $\vec{k}$  ocupado. Designando a distribuição de Fermi-Dirac no equilíbrio por  $f_0^k$ , pode então escrever-se a distribuição que se procura, na forma  $f^k = f_0^k + P^k$ , onde  $\frac{P^k}{f_0^k} \ll 1$  sendo o termo da equação de Boltzmann correspondente às colisões dado por:

$$(7) \quad \frac{\partial f^k}{\partial t} = -\frac{P^k - f_0^k}{\tau^k}$$

Simplificando também os restantes termos obtém-se<sup>2,3</sup>:

$$(8) \quad \bar{v}_k \frac{\partial f_0^k}{\partial T} \vec{\nabla} T + \bar{v}_k q \frac{\partial f_0^k}{\partial \varepsilon^k} \vec{E} = \frac{f^k - f_0^k}{\tau^k}$$

o que, por substituição de  $f_0^k$ , permite escrever a função de distribuição que se procura na forma:

$$(9) \quad f^k = f_0^k + \tau^k \bar{v}_k \left( -\frac{\partial f^k}{\partial \varepsilon^k} \right) \left( \frac{\varepsilon^k - \varepsilon_F}{T} (-\vec{\nabla} T) - q \vec{E} \right)$$

É esta função de distribuição (subtraída do termo correspondente ao estado de equilíbrio) que é utilizada na determinação dos coeficientes de transporte: densidade de corrente eléctrica e fluxo de calor, dados por:

$$\vec{j} = 2 \int q \bar{v}_k f^k d\vec{k}$$

$$\vec{Q} = 2 \int (\varepsilon^k - \varepsilon_F) \bar{v}_k f^k d\vec{k}$$

---

<sup>2</sup>  $\frac{\partial f^k}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial f^k}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial}{\partial T} (f_0^k + P^k) \nabla T \approx \frac{\partial f_0^k}{\partial T} \nabla T$

<sup>3</sup> Considerando apenas a aplicação de um campo eléctrico e pondo  $\bar{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}$  obtém-se:

$$\frac{q \vec{E}}{\hbar} \frac{\partial f^k}{\partial \vec{k}} \approx \bar{v}_k q \frac{\partial f_0^k}{\partial \varepsilon^k} \vec{E}$$

Obtendo-se duas equações lineares em  $\vec{E}$  e  $\vec{\nabla}T$  :

$$(10) \vec{j} = a\vec{E} + b\vec{\nabla}T$$

$$(11) \vec{Q} = c\vec{E} + d\vec{\nabla}T$$

onde a, b, c e d podem ser expressos usando os coeficientes generalizados de transporte

-  $K_n$  -, na forma:

$$a = q^2 K_0$$

$$b = -\frac{q}{T} K_1$$

$$c = qK_1$$

$$d = -\frac{K_2}{T}$$

sendo os coeficientes  $K_n$  dados por:

$$K_n = 2 \int (\varepsilon^k - \varepsilon_F)^n \tau^k \bar{v}_k \bar{v}_k \left( -\frac{\partial f_0^k}{\partial \varepsilon^k} \right) d\bar{k}$$

A partir destas equações é então possível determinar as expressões dos coeficientes macroscópicos que se medem experimentalmente.

O efeito de Seebeck, descoberto em 1821 por Seebeck, consiste no aparecimento de um gradiente de potencial eléctrico nos materiais, quando estes são submetidos a um gradiente térmico.

O poder termoeléctrico ou coeficiente de Seebeck,  $S$ , é o coeficiente que relaciona a diferença de potencial que aparece no material, com o gradiente térmico a que este se encontra submetido, isto é:

$$(12) E = S \nabla T \Big|_{j=0}$$

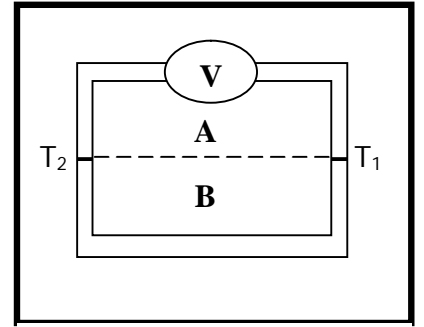


FIGURA 1-1- Efeito de Seebeck.

Ao colocar-se as duas junções a temperaturas diferentes, os materiais ficam submetidos a um gradiente térmico que está na origem do aparecimento de um gradiente de potencial eléctrico nos materiais.

Experimentalmente, esta diferença de potencial é sempre medida por referência a outro material, por exemplo o cobre ou o ouro, de que são feitos os fios que ligam as extremidades da amostra ao equipamento usado para medir esta tensão. Assim, a quantidade que se mede experimentalmente é (ver figura 1-1):

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = S_A - S_B$$

Para que se possa determinar o poder termoeléctrico absoluto dos materiais, uma vez que experimentalmente só é possível fazer medidas directas da diferença do poder termoeléctrico de materiais diferentes, foi necessário determinar o poder termoeléctrico de pelo menos um material, que servisse de referência, recorrendo a outro método. O primeiro material usado como referência foi o chumbo e mais tarde determinou-se também, de forma absoluta, o poder termoeléctrico da platina. O método usado baseou-se na medida do efeito de Thompson (ver Anexo I).

A partir da equação (10), que dá a densidade de corrente, fazendo  $j = 0$ , verifica-se que:

$$(13) S = -\frac{b}{a} = -(qT)^{-1} \int (\varepsilon^k - \varepsilon_F) \frac{\sigma^k}{\sigma} d\vec{k} = -\frac{k_B}{q} \int \frac{\varepsilon^k - \varepsilon_F}{k_B T} \frac{\sigma^\varepsilon}{\sigma} d\varepsilon^k$$

onde  $\sigma = \int \sigma^k d\vec{k} = \int \sigma^\varepsilon d\varepsilon^k$ .

Esta é a expressão de Fritzsche<sup>4</sup> para o poder termoeléctrico. Como se pode observar por esta expressão, o conhecimento do poder termoeléctrico de um dado material, reveste-se de grande importância por ser uma propriedade de transporte intrínseca, sensível ao facto da condução no material ser levada a cabo, predominantemente, por portadores com energias abaixo ou acima do nível de Fermi, isto é, permite saber se são os electrões ou os buracos os transportadores maioritariamente responsáveis pela condução eléctrica, o que se pode verificar simplesmente observando se o seu valor é positivo ou negativo. A partir da variação do poder termoeléctrico com a temperatura, pode também obter-se informação relativa aos

---

<sup>4</sup> Fritzsche, H. – A General Expression for the Thermoelectric Power – Solid State Communications, Vol. 9 pp 1813-1815, 1971

mecanismos de condução presentes no material. Experimentalmente, é uma medida que apresenta a vantagem de ser feita com corrente nula, eliminando deste modo algumas contribuições que não são intrínsecas ao material, impossíveis de eliminar em medidas de resistividade, como é o caso da dependência do bom ou mau contacto entre grão que pode ocorrer em medidas de resistividade no caso de amostras policristalinas, assim como a presença de defeitos pontuais, que no caso de se tratar de amostras muito anisotrópicas pode, como mais à frente se explica, introduzir variações muito significativas na resistividade medida. O poder termoeléctrico é fisicamente interpretado como uma entropia média associada aos transportadores dividida pela sua carga ou, uma energia média dos transportadores por unidade da carga e por Kelvin.

---

### CONDUTIVIDADE E PODER TERMOELÉCTRICO DE UM METAL

---

Num metal, apenas os portadores que se encontram em estados numa pequena vizinhança do nível de Fermi estão em condições de responder às perturbações introduzidas pela aplicação de um campo eléctrico ou gradiente térmico ao sistema. Nesta aproximação do tempo de relaxação, para a determinação da condutividade, considera-se que os electrões são acelerados pelo campo eléctrico aplicado, durante um intervalo de tempo,  $\tau$  – a constante de relaxação do sistema, que é aqui tomada como o tempo médio entre colisões – após o qual colidem e perdem a coerência da sua trajectória relativamente à direcção do campo aplicado. Deste modo, a aplicação do campo eléctrico resulta num desvio de toda a superfície de Fermi, relativamente ao estado de equilíbrio que é dado por:

$$\frac{q\tau}{\hbar} \vec{E}$$

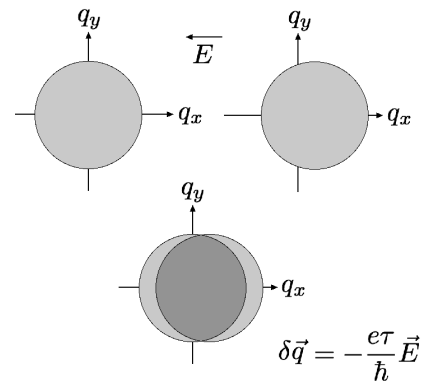


FIGURA 1-2 - Desvio da superfície de Fermi com a aplicação de um campo eléctrico.



Nesta aproximação obtém-se para a condutividade a expressão:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3} \frac{q^2 \tau}{\hbar} \int \frac{\vec{v}_k \vec{v}_k}{|\vec{v}_k|} dA_F$$

onde  $A_F$  corresponde à área da superfície de Fermi. No caso mais simples pode considerar-se que a variação da condutividade com a temperatura se deve apenas à variação do tempo de relaxação  $\tau$  com a temperatura. Este tempo de relaxação, a altas temperaturas, quando as colisões têm origem essencialmente nas vibrações da rede, apresenta uma dependência linear com  $1/T$ .

Para determinar uma expressão para a condutividade e poder termoelétrico de um metal, com base nos coeficientes generalizados de transporte, atendendo a que apenas os electrões que se encontram numa vizinhança próxima do nível de Fermi contribuem para as suas propriedades de transporte, é possível simplificar os coeficientes generalizados de transporte, fazendo-se uma expansão – expansão de Bethe-Sommerfeld - destes coeficientes numa série de termos, em torno da energia de Fermi, obtém-se:

$$\int \mathcal{G}(\varepsilon^k) \left( -\frac{\partial f_0^k}{\partial \varepsilon^k} \right) d\varepsilon^k = \mathcal{G}(\varepsilon_F) + 2c_2 (k_B T)^2 \mathcal{G}''(\varepsilon_F) + \dots$$

onde todos os termos impares da expansão se anulam e os coeficientes dos termos pares são dados por:

$$c_{2r} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{(s+1)^{2r}}$$

Usando apenas os primeiros dois termos desta expansão os coeficientes generalizados de transporte podem ser escritos na forma:

$$K_n = \left[ (\varepsilon^k - \varepsilon_F)^n \frac{\sigma^\varepsilon}{q^2} + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \frac{\partial^2}{\partial (\varepsilon^k)^2} \left( (\varepsilon^k - \varepsilon_F)^n \frac{\sigma^\varepsilon}{q^2} \right) \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

com que se obtém, prosseguindo os cálculos, uma expressão para o poder termoelétrico de um metal dada por:

$$(14) S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{T}{q} \left[ \frac{\partial \ln \sigma^\varepsilon}{\partial \varepsilon^k} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

A partir desta expressão espera-se que o poder termoelétrico de um metal decresça linearmente à medida que a temperatura baixa e se anule para  $T=0$ , o que está de acordo com a interpretação física dada a este coeficiente, como uma entropia por unidade de carga, uma vez que no caso mais simples de condução eléctrica num metal, se considera que a baixas temperaturas, o número de colisões diminui, e a energia térmica associada aos transportadores diminui também. O sinal que se obtém para o poder termoelétrico, como se disse anteriormente, depende do facto da condução eléctrica no metal ser levada a cabo por electrões ou buracos, o que depende da geometria da superfície de Fermi do metal em questão e é traduzido pelo último termo da expressão.

No caso de um sistema em que a condução eléctrica seja levada a cabo por electrões e buracos provenientes de mais do que uma banda, o poder termoelétrico resultante será a soma de todas estas contribuições,  $S_i$ , pesadas pelo peso relativo que a condutividade eléctrica associada a cada uma delas,  $\sigma_i$ , tem para a condutividade global, isto é:

$$S = \sum \frac{\sigma_i}{\sigma} S_i$$

No caso de se ter um semiconductor, a diferença essencial relativamente ao caso metálico, consiste no facto de se ter agora o potencial químico a meio de um hiato de energia que separa a banda de valência da banda de condução, passando os portadores que contribuem para a condução eléctrica no material, a ter uma energia – medida em relação ao potencial químico – que, ao contrário do que se passava no caso metálico, se considera ser sempre muito maior que  $k_B T$ , pelo que, se aproxima a distribuição de Fermi-Dirac pela distribuição de Boltzmann, isto é:

$$(15) f_k^0 \approx e^{(\xi - \varepsilon)/k_B T}$$

Considerando a contribuição de electrões e buracos, a condutividade eléctrica do material pode ser escrita na forma:

$$(16) \sigma = q^2 (K_0^e + K_0^b) = n_e q \mu_e + n_b q \mu_b$$

onde  $n_e$  e  $n_b$ , são, respectivamente, as densidades de electrões e buracos na banda de condução e valência, e  $\mu_e$  e  $\mu_b$  as suas mobilidades. Uma vez que a condução eléctrica é levada a cabo por electrões e buracos termicamente excitados, as densidades de portadores, em equilíbrio, nas bandas de valência e condução apresentam uma dependência com a temperatura que é dada, no caso de se tratar de um semiconductor intrínseco por:

$$n_e = N_c e^{-\frac{E_c - \varepsilon}{k_B T}} ; \quad n_b = N_v e^{-\frac{\varepsilon - E_v}{k_B T}}$$

correspondendo  $N_c$  e  $N_v$  às densidades de estado efectivas, das bandas de condução e valência. Usando o produto:

$$n_e n_p = n_i^2 = 32 \left( \frac{\pi^2 k_B^2 m_e^* m_b^*}{h^4} \right)^{3/2} T^3 e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = D^2 T^3 e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

onde  $D^2$  é dado por:  $D^2 = 32 \left( \frac{\pi^2 k_B^2 m_e^* m_b^*}{h^4} \right)^{3/2}$ , as densidades de portadores podem ser escritas na forma:

$$(17) \quad n_e = n_p = n_i = DT^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

A variação da condutividade nos semicondutores é dominada essencialmente pelo factor exponencial que aparece na expressão que dá a densidade de transportadores. Considerando que a mobilidade dos transportadores varia com a temperatura segundo uma lei do tipo:

$$\mu \propto T^{-3/2}$$

que é aproximadamente válida para as altas temperaturas em que a dispersão dos portadores é devida essencialmente às vibrações da rede, obtém-se para a condutividade de um semiconductor uma variação com a temperatura na forma:

$$\sigma \propto e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

Para a determinação de uma expressão para o poder termoelétrico de um semiconductor intrínseco pode ser usada a expressão de Fritzsche – (13), que, no caso de se considerar exclusivamente a contribuição da banda de condução e se escrever  $(\varepsilon - \varepsilon_F)$  como  $(\varepsilon - \varepsilon_F) = (\varepsilon - \varepsilon_c) + (\varepsilon_c - \varepsilon_F)$ , dá:

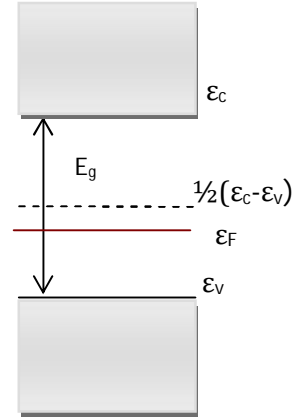


FIGURA 1-3 - Hiato de energia

$$(18) \quad S = -\frac{k_B}{q} \int \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \frac{\sigma^\varepsilon}{\sigma} d\varepsilon = -\frac{k_B}{q} \left\{ \int \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{k_B T} \frac{\sigma^\varepsilon}{\sigma} d\varepsilon + \int_{\varepsilon_c} \frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{k_B T} \frac{\sigma^\varepsilon}{\sigma} d\varepsilon \right\} =$$

$$= -\frac{k_B}{q} \left\{ \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{k_B T} + \int_{\varepsilon_c} \frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{k_B T} \frac{\sigma^\varepsilon}{\sigma} d\varepsilon \right\}$$

onde  $\varepsilon_c$  corresponde ao nível de energia mais baixa da banda de condução. Determinando de forma semelhante a contribuição dos buracos, na banda de valência, obtém-se, fazendo a soma destas duas contribuições pesada pelas respectivas condutividades:

$$(19) S = \sum \frac{\sigma_i}{\sigma} S_i = -\frac{k_B}{e} \left[ \frac{\sigma_e - \sigma_b}{\sigma_e + \sigma_b} \frac{E_g}{2k_B T} - \frac{3}{4} \ln \left( \frac{m_e}{m_b} \right) + A \right]$$

onde  $A$  corresponde à média pesada dos termos onde se entra em conta com a energia cinética dos transportadores, isto é:

$$A = \frac{\sigma_e}{\sigma} \int_{\varepsilon_c} \frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{k_B T} \frac{\sigma^\varepsilon}{\sigma} d\varepsilon + \frac{\sigma_b}{\sigma} \int \frac{\varepsilon_v - \varepsilon}{k_B T} \frac{\sigma^\varepsilon}{\sigma} d\varepsilon$$

Este termo pode considerar-se quase independente da temperatura, pelo que se espera obter, no caso de um semiconductor intrínseco, uma dependência do poder termoelétrico linear em  $1/T$ . De acordo com a interpretação física dada ao poder termoelétrico de um material, quanto  $T \rightarrow 0$ , a entropia média associada a cada portador, tenderia, de acordo com a dependência que este coeficiente apresenta com a temperatura, para infinito, o que é fisicamente inaceitável; contudo, como se refere anteriormente, a condutividade de um semiconductor decresce exponencialmente com a temperatura pelo facto de, num semiconductor, a condução eléctrica depender do número de transportadores que se encontram termicamente excitados, pelo que se deve considerar que a  $T=0$ , não existem transportadores, e portanto o produto  $\sigma S$  se anula.

Treze anos após a descoberta do efeito de Seebeck, Peltier descobriu um segundo efeito termoelétrico nos materiais, associado ao de Seebeck. Este efeito, que pode ser observado quando se faz passar corrente eléctrica num circuito formado por dois materiais condutores, consiste no arrefecimento ou aquecimento da junção dos dois materiais, sendo o calor absorvido ou libertado na junção, dependente do sentido da corrente. Assim, no

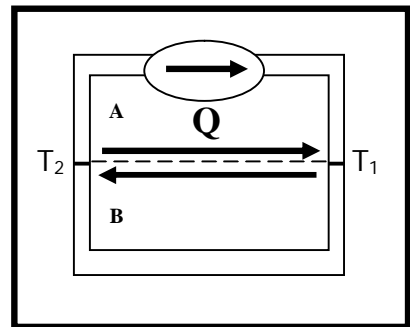


FIGURA 1-4- Efeito de Peltier. A passagem de corrente induz uma transferência de calor de uma junção para a outra.  $Q = \Pi AB.I$

caso de se ter um circuito fechado formado por dois materiais que sejam condutores eléctricos, observar-se-á o aparecimento de um gradiente térmico ao longo dos materiais, induzido pela passagem de corrente eléctrica. O efeito de Seebeck e de Peltier não são independentes e encontram-se relacionados pela relação termodinâmica de Thompson (Onsager), que estabelece que:

$$(20) \Pi = S \times T$$

onde  $\Pi$  corresponde ao coeficiente de Peltier, que fisicamente, tal como a lei de Thompson (Onsager) sugere, é tomado como a energia térmica média de cada portador, por unidade de carga, medida em relação ao potencial químico. O efeito de Peltier é explicado, nestes termos, como o calor que os transportadores terão de absorver ou libertar na passagem da junção dos dois materiais condutores eléctricos, pelo facto deste calor médio associado a cada portador variar abruptamente na junção entre os dois materiais. Assim, associada à passagem de cada partícula, está associada a absorção ou libertação de uma quantidade média de calor que será  $(\Pi_A - \Pi_B)$  – ver figura 1-4 -, só podendo este efeito ser observado, tal como o efeito de Seebeck, quando se tem uma junção de dois materiais diferentes.

---

### COEFICIENTE DE SEEBECK

---

O efeito Seebeck é a produção de uma diferença de potencial (tensão eléctrica) entre duas junções de condutores (ou semicondutores) de materiais diferentes quando elas estão a diferentes temperaturas (força electromotriz térmica).

É o reverso do efeito Peltier que é a produção de um gradiente de temperatura em duas junções de dois condutores (ou semicondutores) de materiais diferentes quando submetidos a uma diferença de potencial (tensão eléctrica) em um circuito fechado (consequentemente, percorrido por uma corrente eléctrica).

Se uma pequena diferença de temperatura,  $\Delta T$ , for aplicada aos terminais de um termopar o potencial de saída,  $\Delta V_{ab}$ , é dado por:

$$\Delta V_{ab} = (S_a - S_b) \Delta T$$

em que  $S_a$  e  $S_b$  é o coeficiente termoelétrico do metal a e b, respectivamente, à temperatura T.

Fazendo o gráfico do coeficiente de Seebeck, em função da temperatura obtemos:

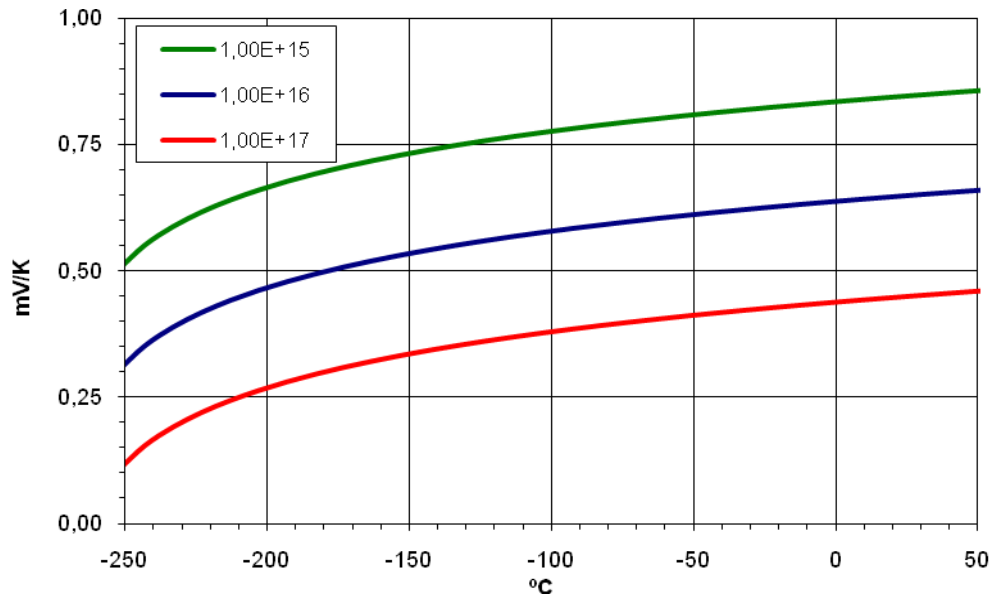


Figura 1-5- Coeficiente de Seebeck em função da temperatura

O coeficiente Seebeck de um semiconductor depende da concentração de dopantes nos semicondutores. Por exemplo, o coeficiente de Seebeck  $S$  um silício tipo p é:

$$S = -\frac{1}{eT} (E_F - E_V + 2k_B T) \Leftrightarrow S \approx -\frac{k_B}{e} \ln \frac{n}{N_V}$$

onde T a temperatura, n é a concentração de dopantes,  $E_V$  é a energia da banda de valência,  $E_F$  é energia do nível de Fermi, a constante de Boltzmann,  $k_B$  ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K =  $8,62 \times 10^{-5}$  eV), e da carga elementar e ( $-1,602 \times 10^{-19}$  C).

Obtendo-se o gráfico da figura 1-6:

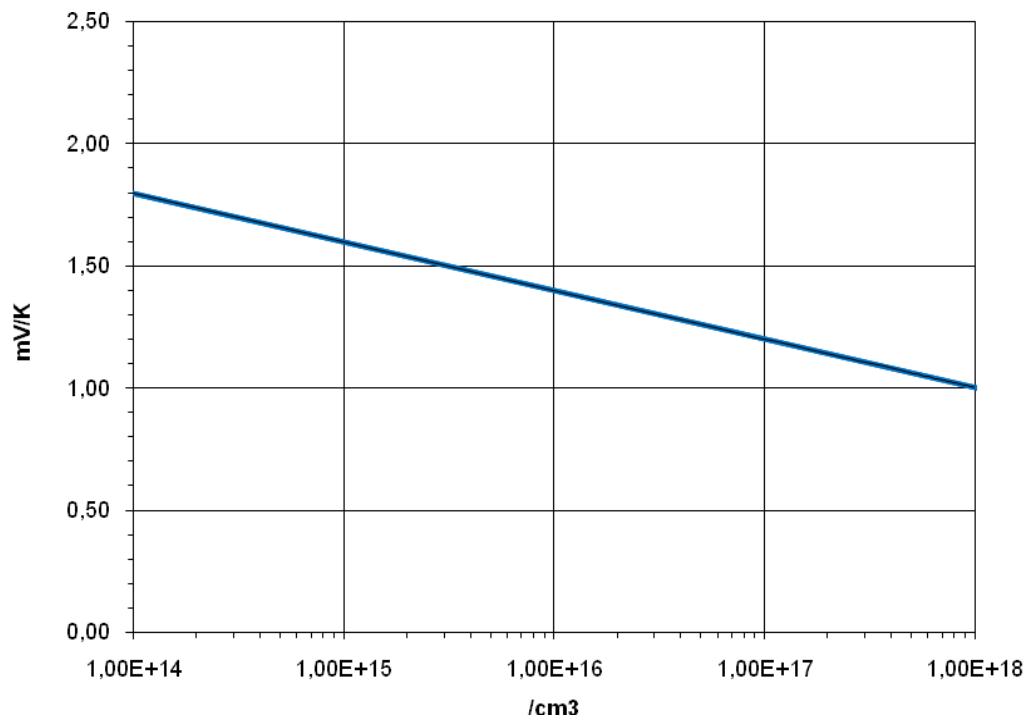


Figura1-6- Gráfico do coeficiente de Seebeck em ordem à concentração de portadores

A relação entre coeficiente de Seebeck e a concentração de portadores é dada por:

$$y = -9 \times 10^{-5} \ln(x) + 4,6 \times 10^{-2}$$



## CAPÍTULO 2

---

### MÉTODO DE MEDIDA DO PODER TERMOELÉCTRICO

---

O Laboratório de Aplicações Fotovoltaicas e Semicondutores da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa dedica-se ao estudo, crescimento, e caracterização de substratos para produção de células fotovoltaicas em silício multicristalino. A caracterização destes substratos é feita com alguns dispositivos e técnicas de medição existentes no laboratório, tais como, medidas de resistividade superficial, característica IV, comprimento de difusão, resposta espectral, entre outros.

A medição da concentração de portadores dos substratos para produção de células fotovoltaicas é feita indirectamente através da medição da resistividade superficial das amostras recorrendo ao método dos quatro pontos<sup>5</sup>. Este método utiliza quatro contactos equidistantes e alinhados entre si, como se mostra na figura 2-1. Fazendo circular uma corrente eléctrica conhecida entre as duas pontas extremas, e medindo a correspondente diferença de potencial aos terminais das duas pontas intermédias, é possível fazer uma medição da resistividade superficial que não seja

---

<sup>5</sup> Para determinar a resistividade superficial da amostra recorre-se ao método de quatro pontos. Em quatro pontos equidistantes e alinhados, injecta-se uma corrente eléctrica conhecida nos dois extremos e mede-se a tensão entre dois pontos internos. Desta forma consegue-se que a medida não seja afectada pelas resistências de contacto entre as sondas e o material.

afectada pelas resistências de contacto entre as pontas e o material a medir, uma vez que se desacopla a malha da medição da diferença de potencial da malha de circulação da corrente. O principal defeito deste método, que é aliás de utilização corrente em laboratórios com actividade similar ao LAFS, é o facto de apenas permitir fazer um mapeamento da amostra com baixa resolução espacial, uma vez que o resultado obtido é sempre uma média da resistividade superficial de uma região relativamente extensa. Acresce que a forma correcta de calcular a resistividade a partir dos resultados obtidos depende da geometria da amostra, e da sua relação com o afastamento entre os eléctrodos, sendo apenas simples em condições que nem sempre se verificam experimentalmente.

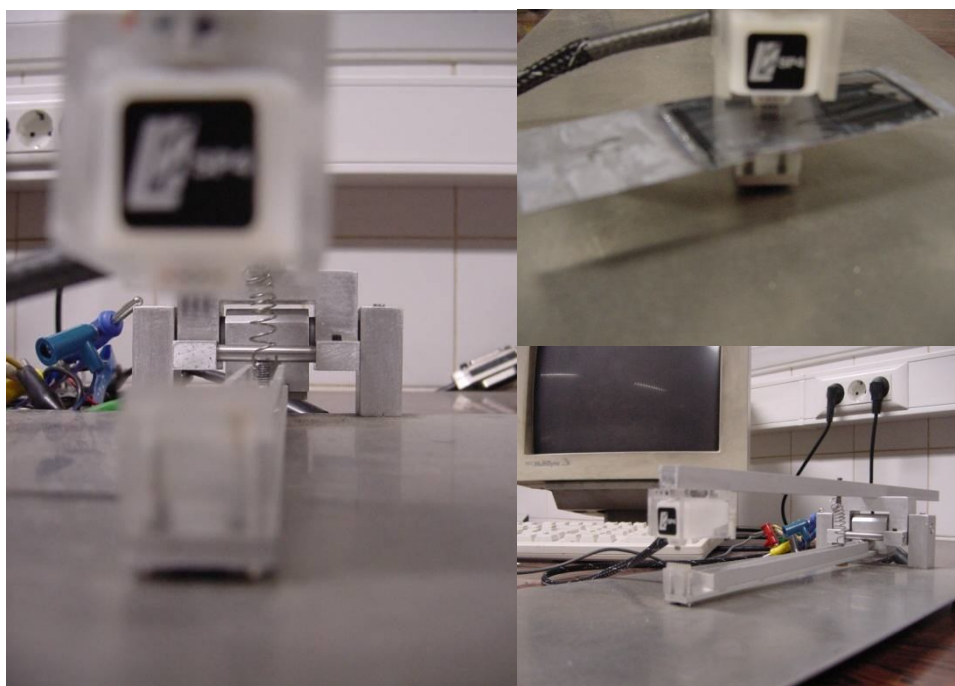


FIGURA 2-1 – Imagem de três perspectivas do dispositivo que mede a resistividade superficial pelo método dos quatro pontos

A possibilidade de realizar um mapeamento fino da concentração de portadores nos substratos utilizados no LAFS para produção de células solares, e de ultrapassar as dificuldades anteriormente referidas da técnica de quatro pontos associadas com a geometria das amostras, motivou o desenvolvimento de um sistema alternativo que permitisse realizar esse tipo de mapeamento fino em amostras com uma concentração de impurezas não homogénea ao longo de toda a amostra. O dispositivo criado consiste num sistema que permite a medição “local” do poder termoeléctrico da amostra.

Experimentalmente a medida do poder termoeléctrico consiste na medida de uma diferença de potencial (ou tensão) eléctrica que é gerada entre as extremidades de uma amostra quando esta é submetida a um gradiente térmico conhecido. Este tipo de medição pode ser feito de duas maneiras essencialmente distintas: *i*) impondo um gradiente térmico temporalmente estável e medindo posteriormente a diferença de potencial resultante (método normalmente utilizado); *ii*) recorrendo à utilização de um gradiente térmico transiente e fazendo a monitorização simultânea deste gradiente e da correspondente diferença de potencial. O sistema desenvolvido utiliza este segundo tipo de abordagem, que permite uma medição mais rápida e mais imune a erros de medição independentes do tempo, como sejam, em particular, efeitos termoeléctricos exteriores à amostra associados à medição da diferença de potencial termoeléctrica.

## DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

---

O sistema desenvolvido para a medição do poder termoeléctrico encontra-se representado na figura 2-2. Tem como suporte uma base em alumínio onde está montado um sistema de alavanca, também em alumínio. Neste sistema de alavanca está fixa uma pistola de soldar<sup>6</sup> modificada, ou seja, à qual foi retirada a parte exterior – protecção em plástico – e foi ainda retirado o interruptor existente no gatilho, que se substituiu por um curto-circuito, o que permite ao utilizador fazer o controlo do seu funcionamento através de uma ligação directa à rede eléctrica<sup>7</sup>.

---

<sup>6</sup> Uma pistola de soldar é um tipo de ferro de soldar que aquece a ponteira rapidamente quando premimos um interruptor em forma de gatilho.

<sup>7</sup> De facto, esta alteração foi feita com dois objectivos: por um lado, permitir a sua utilização sem ser necessário manuseá-la directamente, o que seria inconveniente uma vez que iria alterar a pressão exercida sobre a amostra; por outro lado, tendo em vista a automatização do sistema que se previa vir a fazer, mas que não chegou a ser realizada no âmbito do presente trabalho.

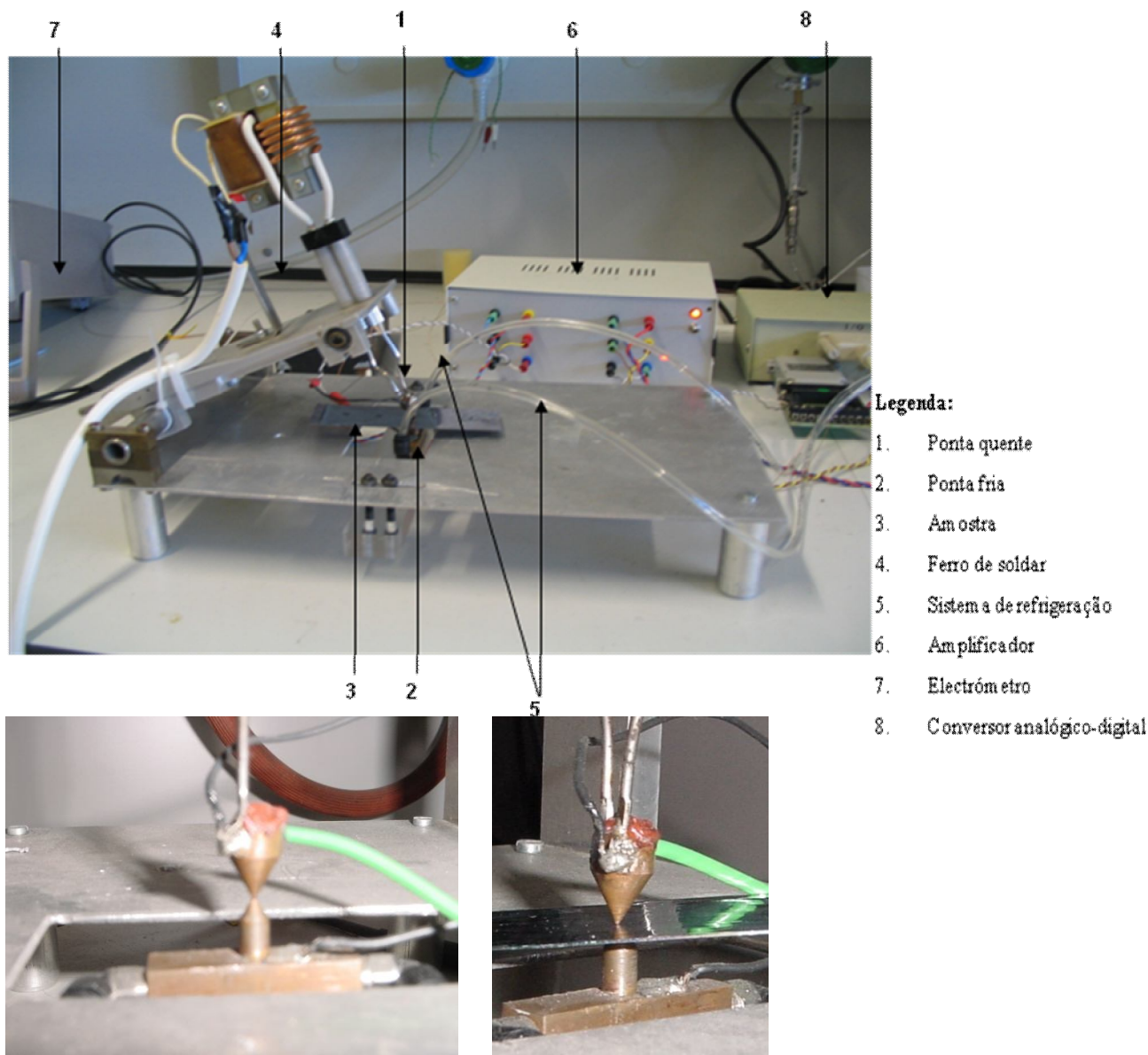


Figura 2-2 – Dispositivo desenvolvido para a medição do coeficiente termoelétrico em amostras de silício multicristalino.

À ponteira desta pistola soldou-se uma ponta em cobre, que denominaremos por “ponta quente” no que se segue (item 1 da figura 2-2). Na base de alumínio está fixo um outro sistema, denominado por ponta fria (item 2 da figura 2-2), uma peça em cobre refrigerada com água da rede. Estas duas pontas – ponta quente e ponta fria – cujas extremidades que irão tocar a amostra são círculos com um diâmetro inferior a 1mm (0,5-0,8mm), encontram-se aproximadamente alinhadas entre si, e tem incorporado dois termopares de cobre-constantan protegidos por uma manga plástica, cujas extremidades

se encontram electricamente isoladas das pontas de cobre com verniz. Procurou-se estabelecer um bom (e reprodutível) contacto térmico destes termopares com as respectivas pontas (quente e fria), tendo-se para tal recorrido à sua fixação com uma resina (lacre). Os termopares estão ligados ao sistema de medida através de uma junção homotérmica<sup>8</sup>.

O princípio de funcionamento deste equipamento é muito simples: a amostra (item 3 na figura 2-2) é introduzida entre as duas pontas, com as quais fica em contacto eléctrico; o aquecimento da ponta quente gera um gradiente de temperatura ao longo da espessura da amostra, e a consequente diferença de potencial termoeléctrica é medida directamente entre as duas pontas.

Naturalmente, a temperatura medida pelos termopares introduzidos nas duas pontas não é a temperatura das superfícies da amostra mas sim uma temperatura aproximada, uma vez os termopares se encontram instalados dentro das próprias pontas a uma distância de 2 a 3mm das superfícies da amostra. Para garantir que a temperatura medida fosse exactamente a temperatura que a amostra tem no momento em que é realizada a experiência, os termopares deveriam estar soldados na própria amostra mas – como referido anteriormente, o pretendido com este sistema é também uma fácil e rápida utilização do equipamento – isso tornar-se-ia pouco funcional. Discutiremos esta questão a propósito da análise dos resultados experimentais.

A sensibilidade de um termopar de cobre-constantan a  $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$  é de  $42,8\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ . Foi portanto necessário ligar estes sinais a um amplificador diferencial, com um ganho em tensão de 150.

A medição da diferença de potencial eléctrico entre as duas pontas (quente e fria) foi feita recorrendo a um electrómetro, ou seja, um voltímetro com muito alta impedância de entrada. Esta solução revelou-se a única compatível com as elevadas resistências de contacto Si-Cu das pontas (quente e fria) com a amostra.

A aquisição de dados foi feita utilizando uma interface da PICO®, um conversor analógico-digital de doze bits, calibrado com recurso a uma fonte de tensão de precisão

---

<sup>8</sup> Designamos por junção homotérmica um sistema constituído por uma placa de cobre, forrada com uma folha de mica onde estão apertadas várias peças de cobre com uma pequena perfuração onde são colocadas as junções dos fios dos termopares aos fios de cobre que seguem para o sistema de medida. Este sistema permite termalizar estas junções – garantir que se encontram à mesma temperatura – evitando assim erros na medição das temperaturas.

(saída variável de 0 a 9,99V). Esta interface tem associado um programa de aquisição de dados – PICO Record – que permite obter directamente o tipo de representação gráfica dos resultados que se apresenta na figura 2-3. Os resultados que seguidamente se apresentam foram realizados usando o seguinte procedimento típico: ligar a pistola durante alguns segundos e fazer o registo das temperaturas das duas pontas e da diferença de potencial eléctrico entre elas até que o sistema volte a estabilizar à temperatura ambiente.

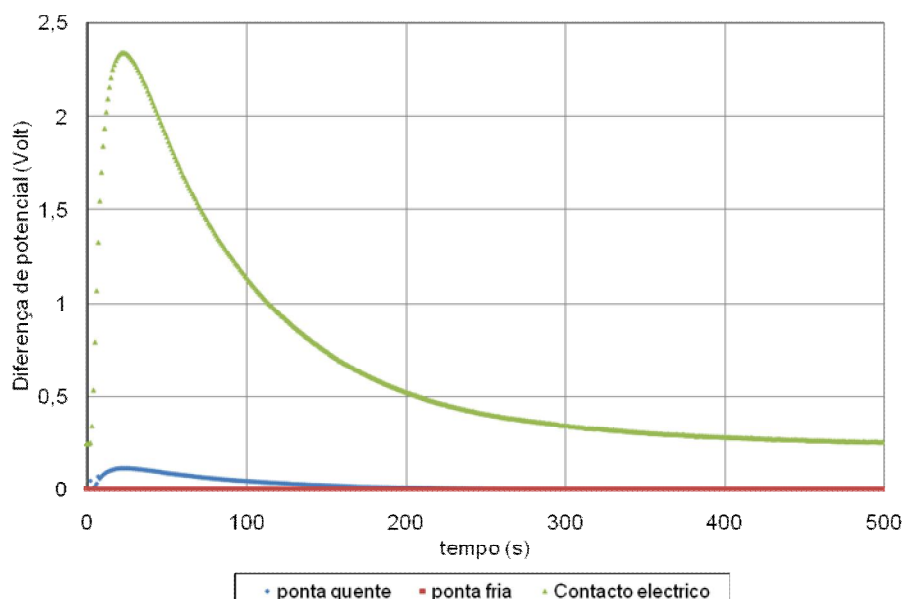


Figura 2-3 – Gráfico característico retirado do software PICO Record.

Este software permite exportar directamente aos dados obtidos para Microsoft Excel, para proceder o seu tratamento, como se ilustra na tabela seguinte.

| Tempo (s) | Variação da temperatura da ponta quente (°C) | Variação da temperatura da ponta fria (°C) | Diferença de potencial termoelectrica (V) |
|-----------|--|--|---|
| 0         | 0,29   | 0,48                                       | 0,00164                                   |
| 1         | 0,29   | 0,40                                       | 0,00162                                   |
| 2         | 7,74 <sup>9</sup>                            | 0,38                                       | 0,00167                                   |
| 3         | 0,42   | 0,38                                       | 0,00227                                   |

<sup>9</sup> Valor adquirido no momento em que foi ligado o sistema de aquecimento.

|    |       |      |         |
|----|-------|------|---------|
| 4  | 1,14  | 0,38 | 0,00357 |
| 5  | 2,98  | 0,40 | 0,00530 |
| 6  | 5,33  | 0,38 | 0,00713 |
| 7  | 11,24 | 0,43 | 0,00886 |
| 8  | 9,57  | 0,38 | 0,01032 |
| 9  | 11,21 | 0,38 | 0,01135 |
| 10 | 12,69 | 0,38 | 0,01227 |
| 11 | 13,60 | 0,38 | 0,01292 |
| 12 | 14,61 | 0,40 | 0,01349 |
| 13 | 15,31 | 0,40 | 0,01396 |
| 14 | 15,90 | 0,38 | 0,01437 |
| 15 | 16,42 | 0,38 | 0,01471 |
| 16 | 16,79 | 0,38 | 0,01502 |
| 17 | 17,23 | 0,38 | 0,01519 |
| 18 | 17,59 | 0,38 | 0,01534 |
| 19 | 17,83 | 0,38 | 0,01545 |
| 20 | 17,99 | 0,40 | 0,01553 |
| 21 | 18,09 | 0,38 | 0,01558 |
| 22 | 18,13 | 0,38 | 0,01561 |
| 23 | 18,10 | 0,38 | 0,01561 |
| 24 | 18,12 | 0,38 | 0,01559 |
| 25 | 18,11 | 0,38 | 0,01557 |
| 26 | 18,11 | 0,38 | 0,01551 |
| 27 | 18,00 | 0,38 | 0,01545 |
| 28 | 17,88 | 0,38 | 0,01537 |
| 29 | 17,74 | 0,38 | 0,01530 |
| 30 | 17,67 | 0,38 | 0,01521 |

TABELA 2-1 - Tabela de valores tratados no Microsoft® Excel

A análise do conjunto de dados anteriormente tabelados permite tirar duas conclusões importantes: *i)* que a temperatura da ponta fria não sofre nenhuma variação significativa durante a medição, o que significa que a refrigeração utilizada é suficiente para dissipar toda a potência transmitida pela amostra; *ii)* que, embora a temperatura medida na ponta quente não seja exactamente a temperatura da face da amostra com a qual contacta, dentro da resolução temporal utilizada, o máximo da tensão termoelétrica ocorre simultaneamente com o máximo da temperatura da ponta quente.

No método utilizado, portanto, impõe-se uma variação rápida de temperatura na ponta quente e mede-se em simultâneo a temperatura das pontas quente e fria, e a tensão termoelétrica na amostra (diferença de potencial entre as duas pontas). Ficamos, deste modo, na posse de um conjunto de dados que envolve quer o processo de aquecimento, quer o processo de arrefecimento posterior. Se estivéssemos a medir rigorosamente a temperatura das duas faces da amostra seria completamente irrelevante quais os dados a utilizar para calcular o seu coeficiente termoelétrico: de facto, na ausência de qualquer erro sistemático associado à técnica de medida, o procedimento correcto seria pura e simplesmente efectuar o cálculo da média dos diferentes valores deste coeficiente que se obteriam dividindo, ponto a ponto, a diferença de potencial medida, pela correspondente diferença de temperaturas. No entanto, e uma vez que durante o aquecimento será necessariamente maior a diferença entre a temperatura medida na ponta quente e a temperatura da face da amostra com que esta se encontra em contacto, já que é maior o fluxo de calor entre pontas, optou-se por utilizar apenas os dados relativos ao processo de arrefecimento no cálculo do coeficiente termoelétrico da amostra.

Usando este sistema de medida o poder termoelétrico da amostra é então determinado como sendo o coeficiente angular da recta que melhor se ajusta ao gráfico da diferença de potencial entre as pontas em função da diferença de temperatura entre pontas, cuja representação é apenas feita com base nos valores medidos ao longo de um período de arrefecimento (desde o máximo até próximo da temperatura ambiente). Naturalmente, o coeficiente termoelétrico assim determinado será tanto mais aproximado do real quanto menor for a condutividade térmica da amostra, quando comparada com o do cobre. Se tal não se verificar, o poder termoelétrico medido aparecerá subestimado, uma vez que estaremos a sobrestimar a diferença de temperatura entre as duas faces da amostra.



Na figura 2-4 apresenta-se um conjunto de resultados obtidos na fase de teste do equipamento. Estes resultados foram obtidos utilizando uma amostra de chapa de ferro comercial, e as diferentes curvas representam resultados obtidos em diferentes ensaios. Antes de efectuar as medições a amostra foi polida com lixa para obviar os problemas associados à presença de óxidos de ferro na superfície da amostra. Como a formação de óxidos nos metais é uma reacção rápida antes de cada medição efectuada com esta amostra este procedimento repetia-se.

Neste gráfico estão representadas as linhas de tendência para cada uma das medições efectuadas, cujas equações se encontram no canto inferior direito do gráfico.

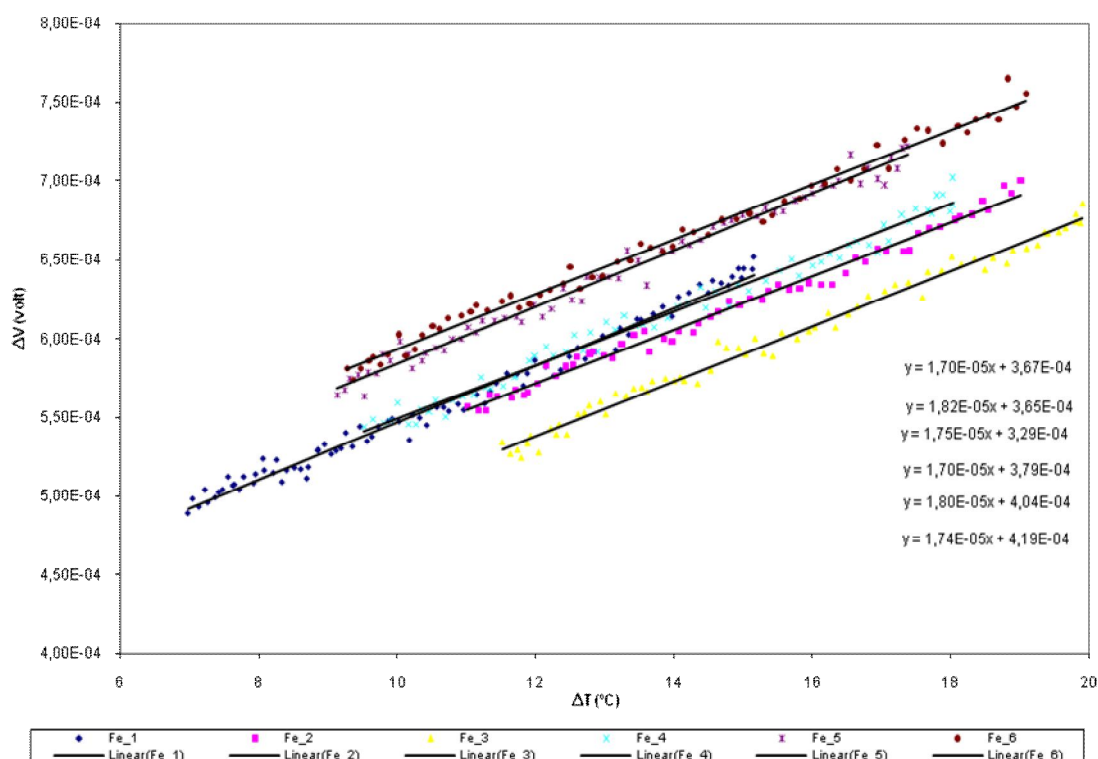


Figura 2-4 – Resultados experimentais obtidos com uma amostra de ferro comercial.

É notório o facto de as linhas representadas corresponderem a segmentos de recta com coeficientes angulares semelhantes, cujas ordenadas na origem apresentam alguma dispersão. De facto, uma análise das equações das linhas de tendência revela este mesmo facto, uma vez que os maiores desvios relativamente aos respectivos valores médios são, para o declive e para a ordenada na origem das rectas, respectivamente, da ordem de 3% e 13%. Este facto confirma a vantagem da utilização de um método transiente na medição do coeficiente termoelétrico: de facto, os métodos não transientes para a realização deste tipo de medições estão sujeitos a erros com

origem, por exemplo, no estado superficial da amostra ou dos contactos eléctricos utilizados na medição da tensão termoelétrica, aos quais um método transiente é relativamente imune. Este tipo de problemas pode ser ainda mais significativo no caso de amostras semicondutoras, uma vez que nessas amostras está ainda envolvido o problema suplementar da existência de contactos metal/semicondutor.

Com este dispositivo experimental a medição do coeficiente termoelétrico de uma amostra demora tipicamente 300s. A verificação de que a amostra se encontra em bom contacto térmico e eléctrico com as pontas pode ser feita pela observação directa da curva obtida em cada medição, uma vez que, nesses casos, os desvios em relação à linearidade são evidentes. Além disso, é conveniente ajustar o intervalo de tempo em que se mantém o aquecimento da ponta quente ao tipo de amostra que se está a medir, uma vez que a temperatura máxima atingida, que se pretende que seja tipicamente 20°C acima da temperatura ambiente, depende da condutividade térmica da própria amostra. No caso das amostras semicondutoras, como veremos posteriormente, podem existir dificuldades suplementares neste tipo de medição.

## VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM O DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

---

A validação dos resultados obtidos com o dispositivo experimental foi feita utilizando amostras metálicas, uma vez que nesse tipo de amostras se esperava, à partida, um número menor de problemas, em particular, os que se previam que pudessem vir a acontecer devido à existência de contactos metal-semicondutor.

Ainda assim, a simples escolha das amostras a utilizar neste processo não foi simples, uma vez que o poder termoelétrico é uma propriedade que se encontra tabelada mas que nem sempre os valores são condizentes entre si, e nem sempre é simples obter amostras dos materiais tabelados com o grau de pureza necessário. Após alguma pesquisa da literatura, decidiu-se utilizar amostras de ferro e níquel, uma vez

que estes dois materiais, além de disponíveis no LAFS (embora com diferente grau de pureza) têm poder termoelétrico de sinal diferente.

| Poder Termoelétrico $\alpha(T)$ , $\mu\text{V/K}$ |           |        |         |         |
|---|-----------|--------|---------|---------|
| Metal   |           | 100 K  | 300 K   | 500 K   |
| Cobre   | <b>Cu</b> | 1,19   | 1,83    | 2,83    |
| Ferro   | <b>Fe</b> | 11,60  | 15,00   | 3,00    |
| Níquel  | <b>Ni</b> | - 8,50 | - 19,50 | - 25,80 |

TABELA 2-2 – Valores do poder termoelétrico do Ferro e do Níquel (Edited by D.M. Rowe, Ph.D., D.SC, CRC Handbook of Thermoelectrics, Cap. 32, 1995, ISBN 0-8493-0146-7.)

O poder termoelétrico destes dois materiais que consta do Handbook of Thermoelectrics encontra-se na tabela 2-2. Embora existam outros valores tabelados para estes materiais na literatura, as diferenças relativamente aos apresentados não são muito significativas.

Na figura 2-5 encontram-se representados os dados obtidos para a amostra de níquel. No caso da amostra de ferro foram utilizados os dados já anteriormente apresentados na figura 2-4.

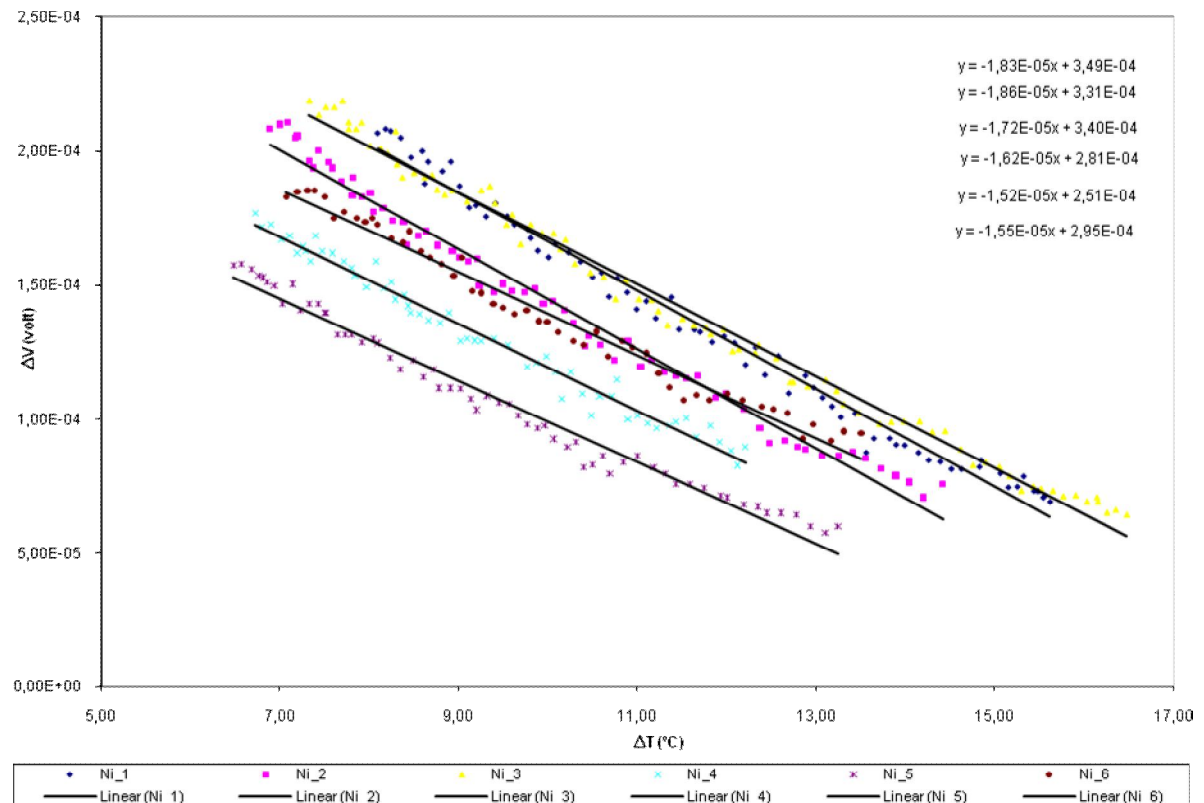


Figura 2-5 – Resultados obtidos com uma amostra de níquel.

Os coeficientes de Seebeck obtidos experimentalmente para estas duas amostras são:

$$S_{Fe+Cu} = \frac{(17,5 \pm 0,7) \mu V}{K} \quad S_{Ni+Cu} = -\frac{(17,7 \pm 1,1) \mu V}{K}$$

Como foi referido no capítulo 1, o poder termoelétrico medido entre metais é dado por:

$$\Delta V_{ab} = (S_a - S_b) \Delta T$$

Em que o índice *a* corresponderá ao cobre, material com o qual é feito os contactos com a amostra – material da ponta fria e quente – e o índice *b* corresponderá aos dois materiais em estudo para a calibração do sistema, neste caso, o ferro e o níquel.

Portanto o valor do coeficiente termoelétrico medido experimentalmente para cada um dos metais é:

$$S_{Fe} = \frac{(15,7 \pm 0,7)\mu V}{K} \quad \text{e} \quad S_{Ni} = -\frac{(19,5 \pm 1,1)\mu V}{K}$$

A comparação entre os valores obtidos e os valores tabelados para  $T=300K$ , na mesma gama de temperaturas em que as medidas são efectuadas, permite concluir que a barra de erro experimental (estimada como sendo o maior dos desvios relativamente ao valor médio dos declives das rectas obtidas) inclui os valores tabelados tanto para o caso do ferro como para o caso do níquel. No caso desta última amostra o valor médio encontrado é mesmo anormalmente coincidente com o valor tabelado. Já no caso do ferro o valor do coeficiente termoelétrico encontrado experimentalmente encontra-se abaixo do valor tabelado, para a temperatura de 300K. Note-se, no entanto, que a amostra utilizada para esta medição foi uma amostra de chapa comercial de ferro, cuja composição é desconhecida, mas que, à partida, se sabe que contém elementos de liga que podem não estar distribuídos homogeneamente ao longo de toda a amostra uma vez que foi submetida a processos de maquinação a frio. Não é portanto de estranhar que se obtenha um valor ligeiramente diferente para o coeficiente termoelétrico deste material relativamente ao ferro puro. No caso do níquel essa questão não se coloca, uma vez que foi utilizada uma amostra com elevado grau de pureza. O valor médio medido experimentalmente é de  $-19,5\mu V/K$ , que corresponde exactamente ao valor tabelado para uma temperatura de 300K. É de realçar que esta medição foi feita utilizando uma amostra cuja espessura é de apenas  $65\mu m$ , a única disponível no laboratório. O bom acordo do valor obtido com o valor tabelado parece mostrar que, mesmo nestas condições experimentais, o erro cometido na medição da temperatura da face quente da amostra não é significativo para este tipo de amostras.

Estas questões motivaram a realização de um estudo com as duas amostras, no qual foram efectuadas dois tipos de medições:

- (i) 6 medidas consecutivas num mesmo ponto da amostra;
- (ii) 6 medidas consecutivas em diferentes pontos da amostra.

Os resultados obtidos com estes dois tipos de medidas estão apresentados na tabela 2-3.

| Poder Termoeléctrico ( $\mu\text{V/K}$ ) |                |                 |
|--|----------------|-----------------|
|  | Ferro          | Níquel          |
| <b>Medida no mesmo ponto</b>             | 15,7 $\pm$ 0,7 | -19,5 $\pm$ 1,1 |
| <b>Medida em pontos diferentes</b>       | 13,7 $\pm$ 1,9 | -18,6 $\pm$ 1,8 |
| <b>Valor tabelado</b>                    | 15,0           | -19,5           |

TABELA 2-3 – Comparação entre os valores do poder termoeléctrico do ferro e do níquel obtidos efectuando seis medidas no mesmo ponto da amostra, seis medidas em diferentes pontos da amostra e os valores tabelados (Edited by D.M. Rowe, Ph.D., D.SC, CRC Handbook of Thermoelectrics, Cap. 32, 1995, ISBN 0-8493-0146-7.)

Relativamente à amostra de ferro, a análise dos resultados obtidos é interessante, na medida em que de alguma forma corrobora a afirmação anteriormente feita de que a não homogeneidade da amostra é neste caso relevante. Esta interpretação é perfeitamente coerente com o facto de, fazendo uma série de medições em seis pontos diferentes da amostra, se obter uma dispersão superior ao dobro do que se obtém na série de seis medições no mesmo ponto da amostra.

Já no que se refere à amostra de níquel, a semelhança da dispersão obtida nos dois tipos de medições confirma igualmente a homogeneidade da amostra utilizada, que anteriormente já tinha sido assinalada. Curiosamente, o valor médio correspondente à série de medições efectuadas em diferentes pontos da amostra afasta-se por defeito relativamente ao valor tabelado. De alguma forma, este afastamento parece indicar que o excelente acordo obtido inicialmente foi relativamente fortuito, sendo compatível com a interpretação de que poderemos, neste caso, estar a cometer um erro na medição que se fica a dever à pequena espessura da amostra utilizada. Voltaremos a este ponto a propósito dos resultados obtidos nas amostras de silício.

Globalmente considera-se que os resultados obtidos indicam um bom funcionamento do dispositivo desenvolvido, e, no que se segue, admitiremos que a incerteza associada a uma medição do poder termoeléctrico é da ordem de 5%.

## CAPÍTULO 3

---

### APLICAÇÃO DO MÉTODO A AMOSTRAS DE SILÍCIO

---

O Laboratório de Aplicações Fotovoltaicas e Semicondutores (LAFS) dedica grande parte do seu trabalho ao crescimento e caracterização de substratos em silício dopados em volume com boro (tipo p), para aplicações fotovoltaicas. Como anteriormente se referiu, o objectivo central deste trabalho foi o desenvolvimento de uma nova técnica de caracterização deste tipo de amostras que tenha potencialidade para permitir efectuar mapeamentos da concentração de dopantes presentes neste tipo de amostras, com uma resolução espacial da ordem de 1mm.

No que se segue, apresentam-se e discutem-se os resultados das medições de coeficiente termoeléctrico obtidos em amostras deste tipo e a relação dos coeficientes medidos com a concentração de impurezas aceitadoras.

---

## TESTE DO SISTEMA EXPERIMENTAL EM AMOSTRAS DE SILÍCIO

---

Foram efectuadas tentativas de medição de poder termoeléctrico em diversos tipos de amostras de silício: silício intrínseco monocristalino, silício multicristalino dopado com impurezas aceitadoras (tipo p), e com impurezas dadoras (tipo n). Tanto no silício intrínseco monocristalino, como em amostras multicristalinas do tipo n, não foi possível efectuar medições. No caso do silício intrínseco, esta impossibilidade ficou provavelmente a dever-se aos problemas com os contactos metal - semiconductor que eram esperados desde o início do trabalho. Relativamente ao silício do tipo n, as únicas amostras existentes tinham dopagens muito baixas, pelo que, embora fosse possível obter alguns dados com estas amostras se considerou o teste inconclusivo. No entanto, no caso das amostras dopadas do tipo p, a medição do poder termoeléctrico revelou-se possível. Uma vez que o interesse relativamente a esta nova técnica de medida recaía precisamente sobre este tipo de amostras, a partir das quais são produzidas as células fotovoltaicas, os problemas associados às outras medições não foram estudados.

As amostras de silício tipo p (dopadas com boro) utilizadas nestas medidas foram amostras comerciais de silício multicristalino com cerca de 300 $\mu$ m de espessura e 100x100mm, que são posteriormente cortadas nas dimensões pretendidas. Este tipo de amostras apresenta uma dopagem típica da ordem de  $5 \times 10^{16}$  atm/cm<sup>3</sup>, a que corresponde uma resistividade da ordem de 1 $\Omega$ cm.

No gráfico seguinte, gráfico da figura 3-1, encontram-se representados os resultados obtidos nos testes preliminares efectuados neste tipo de amostras.



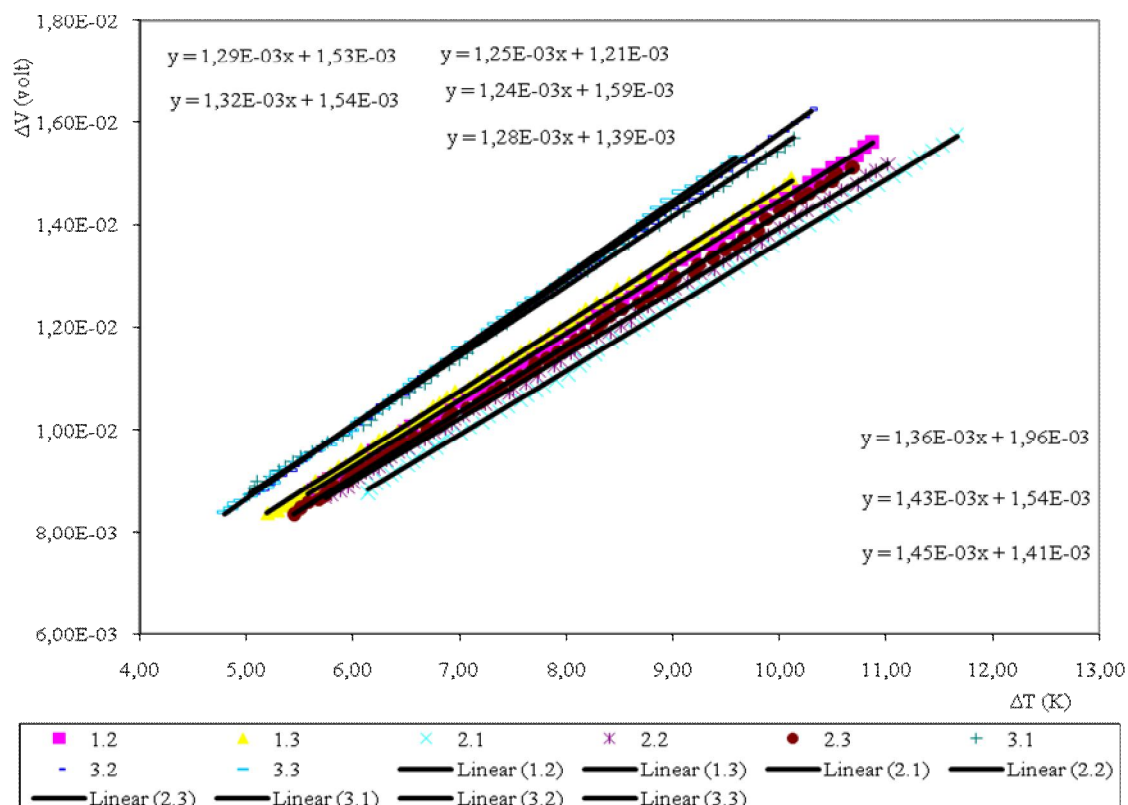


FIGURA 3-1 – Representação gráfica da diferença de potencial entre as duas pontas de cobre em função da sua diferença de temperatura, medido em 3 pontos diferentes de amostra uma amostra de silício tipo p.

No gráfico estão representados os dados recolhidos para a amostra e as respectivas linhas de tendência. Numa mesma amostra foram efectuadas três medições em três pontos distintos da amostra à excepção do ponto 1 para o qual apenas foram efectuadas duas medidas do coeficiente termoeléctrico. Das linhas de tendência representadas na figura 3-1, e fazendo uma leitura da esquerda para a direita, os valores do coeficiente termoeléctrico correspondem ao ponto1, ao ponto2 e ao ponto3, respectivamente.

Em primeiro lugar importa assinalar a linearidade dos resultados obtidos e o facto de, como previsto, o poder termoeléctrico destas amostras ser muito superior ao anteriormente obtido em amostras metálicas. Por este motivo, nas medições efectuadas nas amostras semicondutoras tipo p em estudo não é necessário, ao calcular o valor do coeficiente de termoeléctrico experimental, subtrair o valor do coeficiente termoeléctrico do cobre, visto que o valor do coeficiente termoeléctrico do cobre se

encontra duas ordens de grande abaixo dos valores do coeficiente termoelétrico das amostras de silício utilizadas.

À semelhança do que acontecia nas medições efectuadas em metais, também nestas amostras os valores das ordenadas na origem apresentam alguma dispersão, sendo os maiores desvios relativamente aos valores médios, tanto para o declive como para a ordenada na origem da ordem dos 4% e 14%, respectivamente. Estes valores não são muito diferentes dos anteriormente calculados para os metais.

O valor do coeficiente termoelétrico medido em cada um dos três pontos desta amostra foi:

|                                  | Ponto 1               | Ponto 2               | Ponto 3               |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>Média</b>                     | $13,1 \times 10^{-4}$ | $12,6 \times 10^{-4}$ | $14,1 \times 10^{-4}$ |
| <b>Maior Desvio<sup>10</sup></b> | $0,2 \times 10^{-4}$  | $0,2 \times 10^{-4}$  | $0,5 \times 10^{-4}$  |
| <b>Desvio (%)</b>                | 1,1                   | 1,3                   | 3,8                   |

TABELA 3-1– Valores do poder termoelétrico medido numa amostra de silício tipo p, em 3 pontos diferentes da amostra

A análise dos valores apresentados na tabela 3-1 permite concluir que, dentro das barras de erro indicadas, os valores não são compatíveis entre si. Contrariamente ao que acontecia nas amostras metálicas, em particular no caso do níquel, não se pode inferir deste facto um mau funcionamento do sistema, uma vez que nestas amostras é possível que existam diferenças na concentração de portadores que justifiquem os diferentes coeficientes termoelétricos medidos em diferentes regiões. Por este motivo, foram feitos alguns estudos sistemáticos em grãos seleccionados, com dimensões que permitiam a medição da concentração de portadores pelo método dos quatro pontos. Tentou-se ainda verificar a influência das fronteiras de grão, da força aplicada pelo sistema de medida e da camada de óxido nativo nas medições efectuadas, e verificou-se como varia o coeficiente termoelétrico medido experimentalmente na mesma amostra em função da sua espessura, com o objectivo de determinar a espessura mínima a partir da qual o erro anteriormente discutido associado à incorrecta medição da temperatura da

<sup>10</sup> Valor estimado como sendo o maior dos desvios relativamente ao valor médio dos declives das rectas obtidas

face quente da amostra se torna significativo. No que se segue, serão discutidos os resultados obtidos nestes estudos.

---

### ESTUDO DE DIFERENTES GRÃOS

---

Neste estudo foram utilizadas duas amostras de bolachas diferentes, denominadas por SILSO1 e SILSO2. Estas amostras – SILSO1 e SILSO2 – foram escolhidas pelo facto de ambas as amostras possuírem dois grãos com um tamanho suficiente para que seja possível a medição da resistividade pelo método dos quatro pontos. Além disso, como é visível na figura 3-2, em cada amostra, foram seleccionados dois grãos contíguos de forma a garantir a existência de uma fronteira em comum para que fosse possível efectuar não só a medição do poder termoeléctrico nos grãos mas também na região da fronteira entre os grãos.

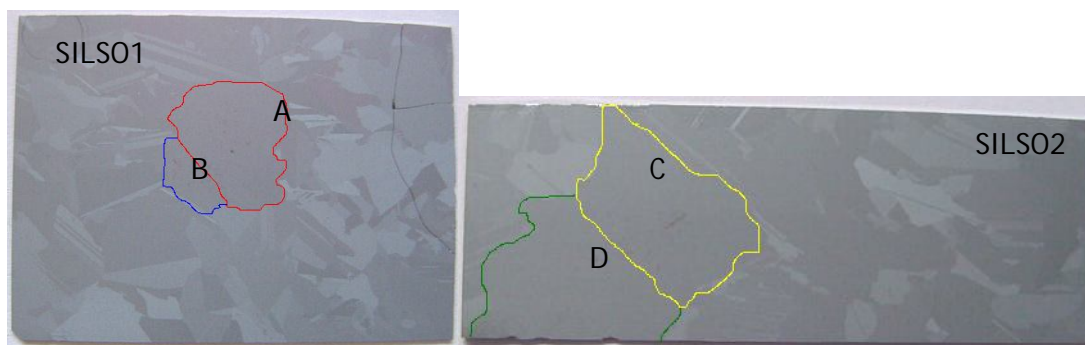


FIGURA 3-2 – Amostras de SILSO1 e SILSO2, grão e fronteira

Cada um destes grãos foi caracterizado relativamente à sua espessura e resistividade superficial média utilizando o método dos quatro pontos. Os valores obtidos encontram-se sistematizados na tabela 3-2.

|   | SILSO 1               |                       | SILSO 2               |                       |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|   | Grão A                | Grão B                | Grão C                | Grão D                |
| <b>Espessura</b><br>(em $\mu\text{m}$ )                       | 399                   | 391                   | 341                   | 338                   |
| <b>Concentração de portadores</b><br>(átomos/ $\text{cm}^3$ ) | $1,59 \times 10^{16}$ | $1,51 \times 10^{16}$ | $1,56 \times 10^{16}$ | $1,49 \times 10^{16}$ |

TABELA 3-2 – Valores da espessura, concentração de portadores e os respectivos erros para os diferentes grãos e as diferentes amostras de SILSO.

Atendendo a que a incerteza típica associada a uma medição da concentração de portadores por esta via é da ordem dos 5%, concluímos que as diferenças de concentração de portadores medidos não são significativas. Além disso, como confirmaremos adiante, as espessuras dos grãos ( $> 300\mu\text{m}$ ) são suficientemente elevadas para que o erro associado por esta via à medição do coeficiente termoelétrico neste tipo de amostras não seja também significativo.

Na tabela 3-3 apresentam-se os resultados obtidos nas medições do coeficiente termoelétrico efectuadas em cada um destes grãos. Estas medidas foram efectuadas recorrendo à metodologia anteriormente utilizada no caso das amostras metálicas, ou seja, foram efectuadas 6 medidas consecutivas num mesmo ponto da amostra e 6 medidas consecutivas em diferentes pontos da amostra.

|   | Grão A                           |  | Grão B                             |  | Grão C                             |  | Grão D                             |  |
|---|----------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|--|
| <b>Concentração de portadores (átomos/cm<sup>3</sup>)</b> | $1,59 \times 10^{16}$            |  | $1,51 \times 10^{16}$              |  | $1,56 \times 10^{16}$              |  | $1,49 \times 10^{16}$              |  |
|   | Medição efectuada no mesmo ponto | Medição efectuada em pontos diferentes | Medições efectuadas no mesmo ponto | Medição efectuada em pontos diferentes | Medições efectuadas no mesmo ponto | Medição efectuada em pontos diferentes | Medições efectuadas no mesmo ponto | Medição efectuada em pontos diferentes |
| <b>Média</b><br>( $\times 10^{-4}$ V/K)                   | 13,9                             | 13,9                                   | 14,5                               | 14,2                                   | 13,4                               | 14,2                                   | 14,1                               | 14,4                                   |
| <b>Maior desvio</b><br>( $\times 10^{-4}$ V/K)            | 0,3                              | 0,7                                    | 0,8                                | 0,5                                    | 0,6                                | 0,2                                    | 1,1                                | 0,8                                    |
| <b>Desvio (%)</b>   | 1,44                             | 2,88                                   | 5,19                               | 3,28                                   | 2,37                               | 1,64                                   | 7,47                               | 3,02                                   |

TABELA 3-3 – Médias, maior desvio em relação à média e desvio em percentagem das medições do coeficiente termoelétrico efectuadas para as amostras de SILSO nos diferentes grãos.

O primeiro comentário que devemos fazer a este conjunto de resultados, com base nos resultados obtidos nas medições efectuadas no mesmo ponto, é o de que, à excepção do resultado obtido no grão D, a incerteza na medição do poder termoelétrico é semelhante à que foi estimada utilizando as amostras metálicas (da ordem de 5%). Se, no entanto, quisermos ser coerentes com a nossa metodologia anterior de assumir que a estimativa anterior deve ser feita de modo a cobrir na totalidade a dispersão obtida neste tipo medida (no mesmo ponto), então deveremos tomar para incerteza na medição do poder termoelétrico neste tipo de amostras um valor de cerca de 8%. A consequência deste valor de incerteza é imediatamente a de que as diferenças de poder termoelétrico medidas nos diferentes grãos não são significativas, o mesmo se passando relativamente à amostra SILSO2.

Se, ainda assim, procurarmos analisar os valores da tabela 3-3 temos, para a amostra SILSO1, uma pequena variação entre os valores dos coeficientes termoelétricos medidos para o grão A e B. No grão A, o valor do coeficiente termoelétrico é de  $13,9 \times 10^{-4}$  V/K, sendo ainda de salientar que o erro associado às medições efectuadas no mesmo ponto é inferior ao das medições efectuadas em diferentes pontos do grão. o que é compatível com uma não homogeneidade da composição deste grão. Para o grão B, o valor do coeficiente termoelétrico é de  $14,5 \times 10^{-4}$  V/K para os valores medidos no

mesmo ponto e de  $14,2 \times 10^{-4} \text{V/K}$  para os valores medidos em diferentes pontos do grão, contudo as barras de erro correspondentes ao maior desvio relativamente à média de valores do coeficiente termoelétrico contemplam os valores do coeficiente termoelétrico para cada uma das situações de medida. Comparando com o valor do coeficiente termoelétrico obtido para o grão A com o do grão B, notamos que o valor do grão B é ligeiramente superior. Esta diferença é coerente com as diferentes concentrações de portadores medidas para os grãos, já que a concentração de portadores é superior no grão A e, a uma maior concentração de portadores está associado um valor do coeficiente termoelétrico inferior.

Relembrando a ressalva já anteriormente feita relativamente à incerteza de cerca de 8%, podemos concluir que os resultados obtidos são compatíveis com o facto de o coeficiente termoelétrico aumentar com a diminuição da concentração de portadores.

## FRONTEIRA DE GRÃO

À semelhança do que vimos no subcapítulo anterior, pretende-se realizar o estudo do comportamento do coeficiente termoelétrico na fronteira de grão analisando os valores obtidos na fronteira para as duas amostras consideradas de SILSO1 e SILSO2 estão na tabela 3-4.

|  | Medidas efectuadas na fronteira entre os grãos da amostra SILSO1 |  | Medidas efectuadas na fronteira entre os grãos da amostra SILSO2 |  |
|--|--|--|--|--|
|  | Medição efectuada no mesmo ponto                                 | Medição efectuada em pontos diferentes | Medições efectuadas no mesmo ponto                               | Medição efectuada em pontos diferentes |
|  | 15,00  | 14,80                                  | 14,70  | 14,30                                  |
|  | 15,10  | 14,60                                  | 14,80  | 13,70                                  |
|  | 15,10  | 13,30                                  | 14,90  | 14,90                                  |
|  | 15,10  | 14,00                                  | 14,40  | 13,30                                  |
|  | 15,20  | 14,20                                  | 14,40  | 13,80                                  |
|  | 15,20  | 14,80                                  | 14,70  | 14,70                                  |
| <b>Média</b><br>( $\times 10^{-4}$ V/K)        | 15,10  | 14,30                                  | 14,70  | 14,10                                  |
| <b>Maior desvio</b><br>( $\times 10^{-4}$ V/K) | 0,10   | 1,00                                   | 0,30   | 0,80                                   |
| <b>Desvio (%)</b>                              | 0,55   | 3,62                                   | 1,71   | 5,55                                   |

TABELA 3-4 – Valores do coeficiente termoelétrico das medições efectuadas para a amostra as diferentes amostras nas fronteiras entre os grãos.

As medidas efectuadas na fronteira são importantes para este estudo, não só por ser uma zona difícil de medir pois corresponde a uma pequena linha que faz a ligação entre dois ou mais grãos mas é também uma das zonas da amostra onde à partida se espera que fiquem acumuladas mais impurezas durante o crescimento cristalino.

Analisando a tabela 3-4, onde estão representados os valores do coeficiente termoelétrico em vários pontos da fronteira de grão, podemos afirmar que é possível efectuar medidas com este método nas fronteiras entre os grãos, por vezes, e a nível experimental é possível notar que as medidas não estão a ser feitas precisamente na fronteira mas sim em pontos fronteiros de cada um dos grãos, por outro lado, como este dispositivo não é propriamente pontual, não conseguimos garantir que estamos apenas a medir o valor do coeficiente termoelétrico da fronteira.

Deste modo, os erros esperados nestas medições do coeficiente termoelétrico, na fronteira, eram elevados. Mas, como vemos na tabela 3-4, o maior desvio relativamente ao valor médio é de, aproximadamente, 6%. Portanto a presença de impurezas nas fronteiras entre os grãos poderá não apresentar qualquer tipo de influência para estas medições. Pois a dispersão de valores medidos na fronteira ou no grão são muito idênticos.

Se analisarmos os valores medidos ao longo da fronteira de grão nota-se que, para a amostra SILSO1, existem valores que se encontram acima do valor médio obtido para os grãos, A e B, desta amostra. O mesmo acontece na amostra de SILSO2. Pode-se afirmar, que na zona de fronteira existe um maior poder termoelétrico, portanto existe uma maior segregação do elemento dopante, na zona da fronteira de grão.

Portanto, com este método não só é possível efectuar medidas nos grãos como também nas fronteiras mantendo a reprodutibilidade do sistema, isto é, é possível efectuar medidas em qualquer ponto da amostra sem grande dificuldade ou preparação por parte do utilizador do sistema.



## LIMPEZA COM ÁCIDO FLUORÍDRICO (HF) – ESTUDO DA PRESENÇA DE ÓXIDOS DE SILÍCIO.

---

O silício quando exposto ao ar forma muito rapidamente ligações com os átomos de oxigénio dando origem a uma camada de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) na superfície da amostra (óxido nativo). Nas medidas de resistividade, pelo método dos quatro pontos a presença deste óxido cria resistências de contacto entre as pontas e a amostra não permitindo, em muitas situações, obter valores aceitáveis para as medidas da resistividade. Para garantir uma remoção eficaz desta camada de óxido nativo que cobre toda a amostra esta é normalmente sujeita a um banho de ácido fluorídrico, HF, (10% em água) e em seguida num banho de água desionizada. O HF irá dissolver o  $\text{SiO}_2$ , acção que é acompanhada da libertação do óxido sobre a forma de bolhas no banho.<sup>11</sup>

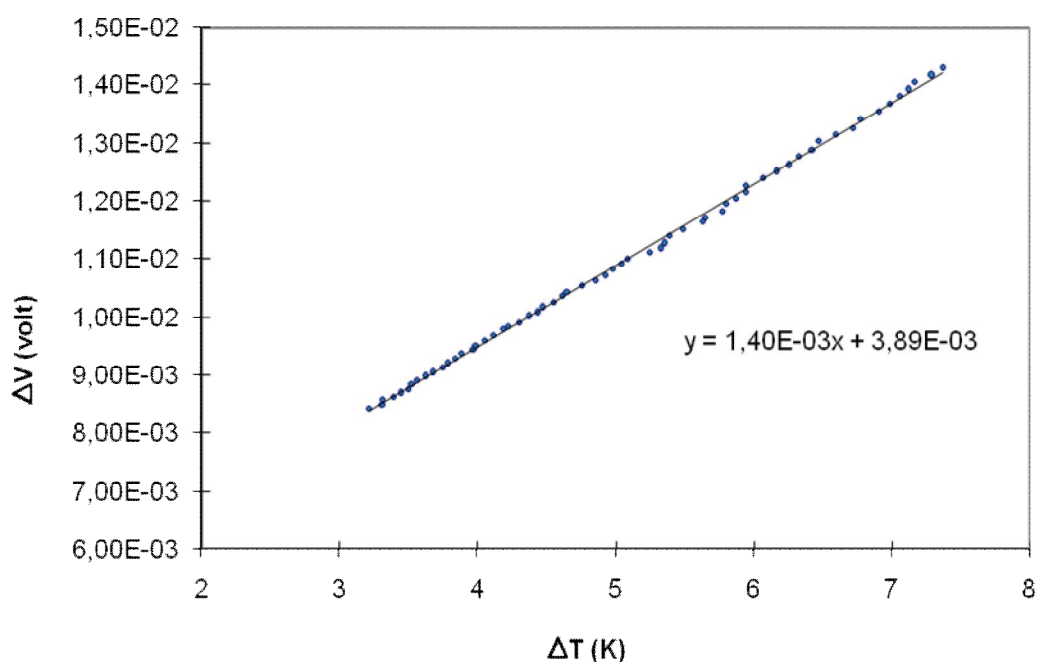


Figura3-3- Poder de termoeléctrico medido numa amostra de silício multicristalino após passagem por POLISH e HF.

---

<sup>11</sup> Uma forma de comprovar que a amostra já não tem óxido na superfície é verificar se fica hidrofóbica, ou seja, se toda a água que esteja em contacto com a amostra irá escorrer sem que a amostra se encontre molhada. Quando tal se verifica a amostra é seca com  $\text{N}_2$ .

Como a presença de resistências de contacto e de impurezas poderia comprometer as medidas a realizar, sentiu-se a necessidade de verificar a influência que a camada de  $\text{SiO}_2$  poderia exercer sobre as medidas do poder termoeléctrico.

Na figura 3-3 estão representados os valores do coeficiente termoeléctrico do grão A da amostra SILSO1 após remoção do óxido de silício nativo. Neste gráfico está ainda a linha de tendência que melhor se adapta aos valores obtidos, cujo declive nos dá o valor do coeficiente termoeléctrico da amostra, que é de  $14,0 \times 10^{-3} \text{V/K}$ . Portanto, comparando este valor do coeficiente termoeléctrico, que é medido após a amostra ter sido limpa, e o valor que foi anteriormente medido ( $13,9 \times 10^{-3} \text{V/K}$ ) não existe, praticamente, alteração. Podemos afirmar então que a presença de óxidos não interfere com o sistema de medida.

### EFEITO DA FORÇA APLICADA

---

Como foi referido anteriormente, a montagem experimental tem como base um sistema de alavanca onde está incorporada uma das pontas de medida, logo a questão da força exercida pelo peso efectuada pelo braço da alavanca tornou-se numa questão pertinente. Devido à geometria utilizada sentiu-se a necessidade de saber se a ponta quente – ponta incorporada na alavanca – se encontrava em contacto com a amostra e se ao existir variações de pressão exercida sobre o braço da alavanca, os valores do coeficiente termoeléctrico medido também variavam.

Os valores recolhidos tiveram em conta duas combinações de pesos, designados por peso1 e peso2 com massas 573,0g e 1145,8g, respectivamente, correspondendo o peso2 a aproximadamente o dobro do peso1. Os valores do coeficiente termoeléctrico para cada um dos pesos encontram-se na tabela abaixo (tabela 10).

| Coeficiente Termoeléctrico ( $\times 10^{-4} \text{V/K}$ ) |       |       |
|--|-------|-------|
|  | Peso1 | Peso2 |
|  | 14,00 | 14,30 |
|  | 14,50 | 14,30 |
|  | 13,70 | 14,40 |
|  | 13,80 | 14,20 |
|  | 13,80 | 14,70 |
|  | 14,40 | 14,50 |
| Média  | 14,00 | 14,40 |
| Maior desvio   | 0,70  | 0,30  |
| Desvio (%)   | 5%    | 2%    |

Tabela 3-5 – Coeficiente termoeléctrico medido para diferentes valores de pressão exercida na alavanca

A força que o braço da alavanca exerce sobre a amostra, sem qualquer peso extra, é de 10,8N.

Ao analisar os valores da tabela podemos concluir que os valores obtidos para o potencial termoeléctrico são independentes da força exercida pelo peso, colocado sobre o braço da alavanca, embora, aparentemente, a dispersão de valores diminui com o aumento da força.

## EFEITO DA ESPESSURA

A espessura da amostra é um factor importante, nas medidas de poder termoeléctrico que têm vindo a ser efectuadas com este dispositivo. Contudo, para amostras de espessuras pequenas, não se consegue garantir que se mede o gradiente de temperatura ao qual está sujeito a amostra.

Neste estudo procurou-se determinar qual a espessura mínima que poderá ser utilizada nas amostras em estudo, de modo a garantir que o erro, com origem na medição incorrecta do gradiente térmico, não seja significativo. Na figura 3-4 estão representados os valores do coeficiente termoeléctrico, obtidos experimentalmente, em ordem à espessura para dois grãos diferentes na mesma amostra.

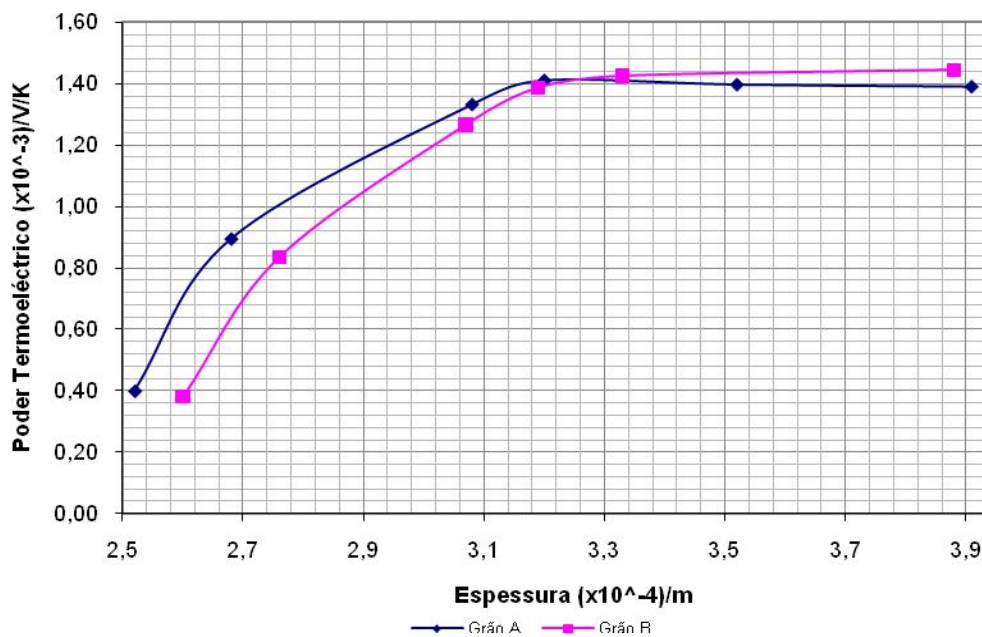


Figura 3-4 – Valores do coeficiente termoeléctrico em ordem à espessura que era diminuindo com medida que a amostra de silício era passada pelo POLISH.

Para diminuir a espessura fizeram-se vários ataques químicos, com uma solução de Polish. Colocava-se o Polish num recipiente e submergia-se a amostra durante aproximadamente 60 segundos. De seguida efectuavam-se as medidas do poder termoeléctrico da amostra em função da temperatura e media-se a espessura final da amostra.

Ao realizar a medição da espessura, notou-se que a espessura, do grão A e do grão B, não eram iguais. Este facto está relacionado com as diferentes orientações de grão, existente na mesma amostra. O silício multicristalino apresenta um elevado número de grãos com orientações diferentes logo, ao fazer o ataque químico a velocidade da reacção é maior para algumas orientações de grão.

Na figura 3-4, cada ponto do gráfico está associado um conjunto de medidas efectuadas aproximadamente no mesmo ponto da amostra.

Analizando o gráfico da figura 3-4 e a tabela 3-6, a espessura inicial, de ambos os grãos da amostra SILSO 1, é de, aproximadamente, 390 $\mu$ m e o coeficiente termoeléctrico de  $14,0 \times 10^{-4}$  V/K.

O coeficiente termoeléctrico mantém-se, praticamente, constante até à espessura de 320 $\mu$ m. Os valores do coeficiente termoeléctrico, para espessuras inferiores a 320 $\mu$ m, diminuem significativamente.

| Grão A                  |  | Grão B                  |  |
|-------------------------|--|-------------------------|--|
| Espessura<br>( $\mu$ m) | Coeficiente<br>termoeléctrico<br>( $\times 10^{-4}$ V/K) | Espessura<br>( $\mu$ m) | Coeficiente<br>termoeléctrico<br>( $\times 10^{-4}$ V/K) |
| 391                     | 13,9   | 388                     | 14,5   |
| 352                     | 14,0   | 333                     | 14,3   |
| 320                     | 14,1   | 319                     | 13,9   |
| 308                     | 13,3   | 307                     | 12,7   |
| 268                     | 9,0  | 276                     | 8,4  |
| 252                     | 4,0  | 260                     | 3,8  |

Tabela 3-6 – Valores da espessura e correspondentes valores de coeficiente termoeléctrico medido

Da análise da tabela 3-6 e da figura 3-4 conclui-se que, para espessuras acima dos 320 $\mu$ m, o erro cometido na medição do poder termoeléctrico não é significativo. Abaixo deste valor de espessura, o gradiente térmico é sobreestimado, o que conduz a uma medição por defeito do poder termoeléctrico.

## CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES A PARTIR DE MEDIDAS DE PODER TERMOELÉCTRICO

---

O objectivo final do trabalho desenvolvido nesta dissertação foi o estabelecimento de uma técnica para a medição “pontual” da concentração de portadores em amostras de silício. Nesta secção serão descritos os resultados obtidos em amostras com um gradiente de dopagem numa tentativa de investigar a sensibilidade da técnica de medida. Estes resultados são comparados com as previsões feitas no capítulo 2.

As amostras utilizadas (únicas amostras deste tipo disponíveis) têm cerca de 300 $\mu\text{m}$  (amostra g) e 200 $\mu\text{m}$  (amostra f). Esta segunda amostra tem, portanto, uma espessura que, como vimos anteriormente, é inferior à espessura mínima compatível com o método utilizado.

Para a amostra f, os valores obtidos são os da tabela 3-7:

| PONTOS | Espessura<br>( $\mu\text{m}$ ) | Concentração de<br>portadores ( $/\text{cm}^{-3}$ ) | Coefficiente<br>termoeléctrico  |
|--------|--------------------------------|---|---------------------------------|
| 1      | 283                            | $4,54 \times 10^{15}$                               | $(15,1 \pm 1,0) \times 10^{-4}$ |
| 2      | 279                            | $1,37 \times 10^{16}$                               | $(14,8 \pm 1,2) \times 10^{-4}$ |
| 3      | 307                            | $4,42 \times 10^{16}$                               | $(13,1 \pm 2,0) \times 10^{-4}$ |
| 4      | 274                            | $1,64 \times 10^{17}$                               | $(11,7 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ |
| 5      | 275                            | $2,35 \times 10^{17}$                               | $(11,2 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ |

TABELA 3-7 – Valores da espessura e concentração de portadores obtidos pela medição da resistividade superficial e do coeficiente termoeléctrico de cada um dos pontos de uma amostra tipo f.

Na tabela 3-8 apresentam-se o mesmo tipo de resultados obtidos para a amostra g.

| PONTOS | Espessura<br>( $\mu\text{m}$ ) | Concentração de<br>portadores ( $/\text{cm}^{-3}$ ) | Coefficiente<br>termoeléctrico<br>(V/K) |
|--------|--------------------------------|---|---|
| 1      | 329                            | $1,59 \times 10^{16}$                               | $(13,9 \pm 1,4) \times 10^{-4}$         |
| 2      | 367                            | $1,38 \times 10^{18}$                               | $(83,5 \pm 4,5) \times 10^{-5}$         |
| 3      | 383                            | $1,31 \times 10^{18}$                               | $(87,2 \pm 10,7) \times 10^{-5}$        |
| 4      | 335                            | $1,24 \times 10^{18}$                               | $(84,4 \pm 4,9) \times 10^{-5}$         |

TABELA 3-8 – Valores da espessura e concentração de portadores obtidos pela medição da resistividade superficial e do coeficiente termoeléctrico de cada um dos pontos de uma amostra tipo g.

Estes dois conjuntos de resultados encontram-se representados na figura seguinte.

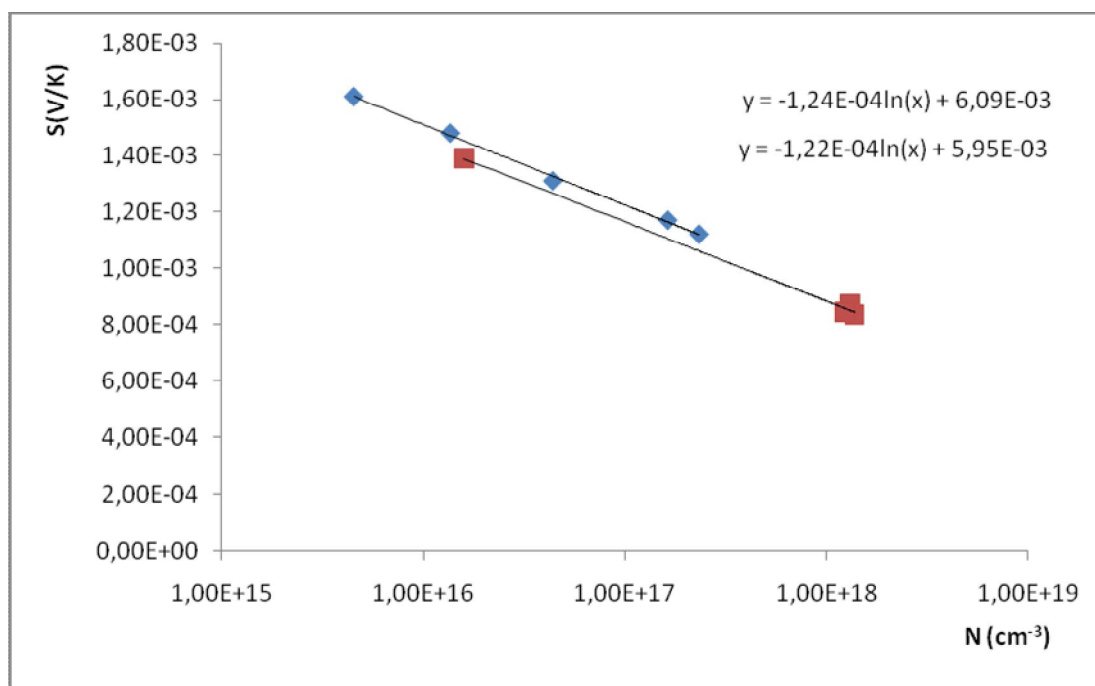


FIGURA 3-5 – Variação do coeficiente termoeléctrico em função da concentração de portadores para as amostras f e g.

Como é possível verificar no gráfico da figura 3-5 a derivada do coeficiente termoeléctrico em ordem à concentração de portadores é semelhante quer para a

amostra f quer para amostra g, embora o mesmo não se possa dizer da ordenada na origem.

Como foi referido no capítulo 2 o coeficiente termoelétrico é inversamente proporcional à concentração de portadores minoritários através da expressão

$$S \approx -\frac{k_B}{e} \ln \frac{n}{N_V}$$

Como  $-\frac{k_B}{e} = -8,6 \times 10^{-5} \text{ J / KC}$  que é uma constante então é possível saber o valor de n que é a concentração de portadores existentes na amostra.

Se juntarmos o gráfico de valores teóricos, figura 1-6, com os dados experimentais obtidos obtemos:

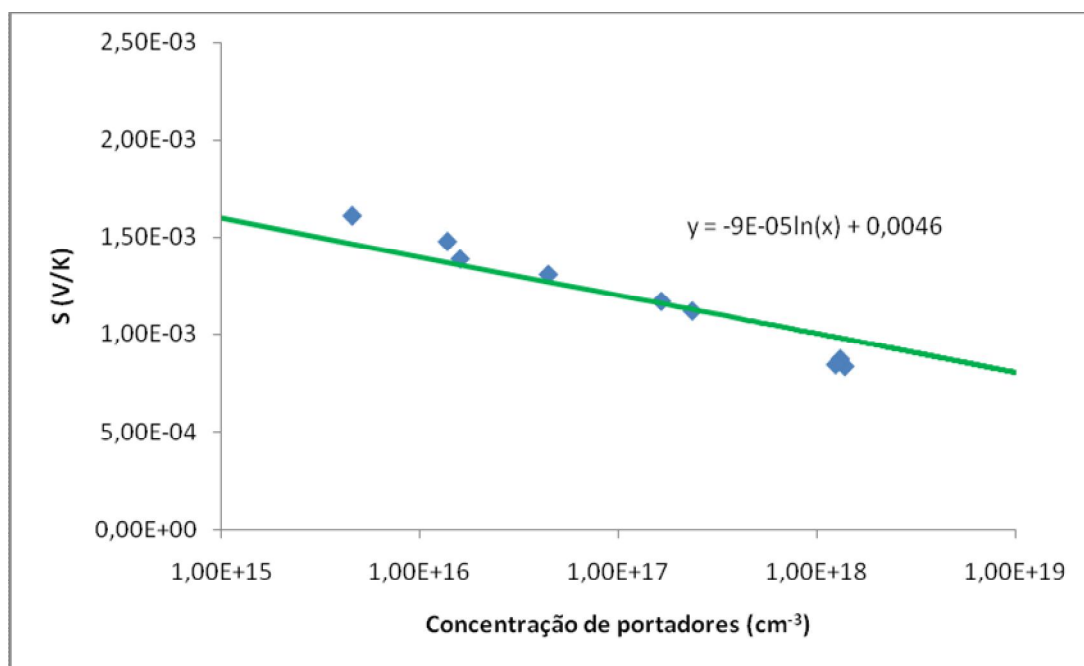


FIGURA 3-6 – Relação entre os valores teóricos e os valores experimentais

Se analisarmos o gráfico da figura 3-6, nota-se que os maiores desvios, entre os a recta experimental e a teórica, denunciam-se para baixas e altas concentrações de portadores, isto é, para concentrações da ordem dos  $2 \times 10^{15}$  e dos  $1 \times 10^{18}$  átomos/cm³.

Estes desvios poderão estar relacionados com o facto de as amostras estudadas com menor concentração de portadores, serem amostras com espessuras inferiores a



300 $\mu$ m, que como vimos no capítulo anterior são amostras menos fiáveis para este tipo de dispositivo experimental, visto que existe alteração dos valores experimentais do coeficiente de Seebeck determinado à medida que se diminui a espessura.

## CONCLUSÃO

---

Pretendeu-se com este trabalho efectuar o estudo e desenvolvimento de um novo processo para mapeamento da concentração de impurezas dopantes em folhas de silício que permitisse efectuar medidas com maior precisão em cada ponto da amostra para que fosse possível saber qual a concentração de impurezas dopantes em cada ponto da amostra a analisar.

O dispositivo de medida foi projectado, construído, e testado com materiais metálicos cujo poder termoeléctrico é bem conhecido, como é o caso do ferro e do níquel. Em ambos os metais o valor do coeficiente termoeléctrico medido está muito próximo do valor tabelado e o erro associado a cada uma das medições não excede os 10% nem mesmo para as medições realizadas em diferentes pontos da amostra.

O estudo da aplicabilidade do método a amostras semicondutores foi feito com diferentes tipos de silício. Com o silício tipo n não foi possível chegar a nenhuma conclusão pois as amostras disponíveis em laboratório tinham uma baixa concentração de impurezas dopantes não sendo possível efectuar medidas com grande precisão. Para as amostras de silício tipo p apenas foi possível realizar medições nas amostras de silício multicristalino. Para estas medições foram escolhidos duas amostras diferentes e em cada amostra dois grãos distintos para realizar as medições do coeficiente termoeléctrico. Nestas amostras os coeficientes termoeléctricos medidos foram de aproximadamente  $1,40 \times 10^4 \text{ V/K}$ . Contudo havia muitas outras variáveis que poderiam

afectar os valores medidos entre elas a existência de óxidos de silício que para o sistema de quatro pontos consistia numa enorme desvantagem enquanto neste novo sistema em nada afecta as medidas. Foi ainda verificado que o sistema desenvolvido apenas permite a determinação do poder termoeléctrico em amostras de silício com espessura superior a 300 $\mu$ m

Relativamente à possibilidade efectiva de determinação da concentração de portadores em amostras de sílico do tipo p, os resultados são considerados inconclusivos. Este facto fica a dever-se ao número muito limitado de amostras disponíveis (duas), e ainda, ao facto de uma delas possuir uma espessura desadequada para este tipo de medições.

## BIBLIOGRAFIA

---

- Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, William F. Smith, Mc Graw-Hill, 3ª Edição, 2000.
- Edited by D.M. Rowe, Ph.D., D.SC, CRC Handbook of Thermoelectrics, Cap. 32, 1995, ISBN 0-8493-0146-7.
- Geballe, T. H., Hull, G.W., "Seebeck Effect in Silicon", *Physical Review*, vol. 98, number 4, 1955.
- Van Herwaarden, A. W. et al, "Integrated Thermopile Sensors\*", *Sensors and Actuators*, A21-A23, pp. 621-630, 1989.
- Van Herwaarden, A. W., "The Seebeck Effect in Silicon ICs\*", *Sensors and Actuators*, 6, pp. 245-254, 1984.
- N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, "Energy Scaling and Surface Patterning of Halogen-Terminated Si(001) Surfaces".